



**HAL**  
open science

# Simulation 3D de procédés de gravure par plasma réactif: application à la gravure de microlentilles en résine en chimie CF<sub>4</sub>

Pierre Ducluzaux

► **To cite this version:**

Pierre Ducluzaux. Simulation 3D de procédés de gravure par plasma réactif: application à la gravure de microlentilles en résine en chimie CF<sub>4</sub>. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT: 2024GRALT039 . tel-04709969

**HAL Id: tel-04709969**

**<https://theses.hal.science/tel-04709969v1>**

Submitted on 26 Sep 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

École doctorale : EEATS - Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)

Spécialité : Nano électronique et Nano technologies

Unité de recherche : Laboratoire des Technologies de la Microélectronique

**Simulation 3D de procédés de gravure par plasma réactif : application à la gravure de microlentilles en résine en chimie CF4**

**3D simulation of etching processes by reactive plasma: application to the etching of resist microlenses in CF4 chemistry**

Présentée par :

**Pierre DUCLUZAUX**

Direction de thèse :

<b>Gilles CUNGE</b> DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, LTM	Directeur de thèse
<b>Emilie DESPIAU-PUJO</b> MAITRE DE CONFERENCES, Université Grenoble Alpes, LTM	Co-encadrante de thèse
<b>Délia RISTOIU</b> INGENIEURE DOCTEUR, STMicroelectronics	Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

<b>Pascal CHABERT</b> DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, LPP
<b>Rémi DUSSART</b> PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université d'Orléans, GREMI

Thèse soutenue publiquement le **20 juin 2024**, devant le jury composé de :

<b>Gilles CUNGE</b> , DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, LTM	Directeur de thèse
<b>Pascal CHABERT</b> , DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, LPP	Rapporteur
<b>Rémi DUSSART</b> , PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université d'Orléans, GREMI	Rapporteur
<b>Gilles CARTRY</b> , PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Aix-Marseille Université, PIIM	Président du jury
<b>Martin KOGELSCHATZ</b> , MAITRE DE CONFERENCES, Université Grenoble Alpes, LTM	Examineur

Invités :

<b>Emilie DESPIAU-PUJO</b> MAITRE DE CONFERENCES, Université Grenoble Alpes, LTM
<b>Délia RISTOIU</b> INGENIEURE DOCTEUR, STMicroelectronics



# Table des matières

<b>Introduction générale et contexte de l'étude .....</b>	<b>10</b>
<b>1.1 La microélectronique et son évolution.....</b>	<b>10</b>
1.1.1 La « loi de Moore » ou la course à la miniaturisation .....	10
1.1.2 Le « More than Moore » ou l'intégration de plusieurs fonctions sur une même puce .....	12
1.1.3 Les capteurs d'image CMOS .....	12
<b>1.2 Les décharges plasma RF basse pression et la gravure plasma .....</b>	<b>14</b>
1.2.1 Structure et physico-chimie d'une décharge basse pression.....	14
1.2.2 La gravure plasma.....	17
<b>1.3 Les défis de la gravure de microlentilles .....</b>	<b>21</b>
1.3.1 Procédé de fabrication de microlentilles en résine chez STMicroelectronics .....	22
1.3.2 Les réacteurs CCP double fréquence .....	23
1.3.3 Les plasmas fluorocarbonés.....	26
1.3.4 La gravure en chimie fluorocarbonée .....	28
<b>1.4 La simulation comme support au développement de procédés.....</b>	<b>30</b>
1.4.1 Simulation du plasma (phase gazeuse) .....	31
1.4.2 Simulation des interactions plasma – surface et de la gravure .....	32
<b>1.5 Contexte et objectifs de la thèse .....</b>	<b>33</b>
<b>Le code de simulation HPEM.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1 Simulation du plasma : Power Module (PM), Electron Energy Transport Module (EETM) et Fluid Kinetic Module (FKM) .....</b>	<b>36</b>
2.1.1 Géométrie du réacteur.....	36
2.1.2 Equations du modèle hybride .....	37
2.1.3 Chimie du plasma et set réactionnel .....	43
<b>2.2 Simulation des IEADF et NEADF sur le substrat : Plasma Chemistry Monte Carlo Module (PCMCM) .....</b>	<b>47</b>
2.2.1 Domaine d'initialisation .....	48
2.2.2 Simulation de la trajectoire d'une particule .....	48
<b>2.3 Simulation de la gravure : Monte Carlo Feature Profile Module (MCFPM).....</b>	<b>50</b>
2.3.1 Modélisation du substrat et des espèces plasma .....	50
2.3.2 Interactions plasma-surface .....	51
2.3.3 Simulation de la gravure d'un motif.....	53
<b>Etude expérimentale.....</b>	<b>56</b>

<b>3.1 Substrats sans motif (Gravure pleine plaque)</b> .....	<b>56</b>
3.1.1 Ellipsométrie.....	56
3.1.2 Spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) .....	57
<b>3.2 Substrats nanostructurés (Gravure des microlentilles)</b> .....	<b>59</b>
3.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB) .....	59
3.2.2 Méthode de comparaison simulation / expérience.....	61

## **Simulation d'un plasma CF<sub>4</sub> dans un réacteur CCP double fréquence 63**

<b>4.1 Motivations et objectifs de l'étude</b> .....	<b>63</b>
<b>4.2 Conditions de simulation</b> .....	<b>63</b>
4.2.1 Paramètres opératoires.....	64
4.2.2 Set de réactions plasma.....	64
<b>4.3 Etude d'un cas de référence</b> .....	<b>67</b>
4.3.1 Composition du plasma .....	68
4.3.2 Températures et potentiels .....	72
<b>4.4 Influence des conditions opératoires sur le plasma</b> .....	<b>74</b>
4.4.1 Impact de la puissance basse fréquence.....	74
4.4.2 Impact de la puissance haute fréquence.....	77
4.4.3 Impact de la pression .....	80
<b>4.5 Conclusion</b> .....	<b>84</b>

## **Flux et fonctions de distribution en énergie et en angle des espèces impactant le substrat .....86**

<b>5.1 Motivations et objectifs de l'étude</b> .....	<b>86</b>
<b>5.2 Conditions de simulation</b> .....	<b>86</b>
5.2.1 Paramètres du module PCMCM.....	87
5.2.2 Simulation en chimie CF <sub>4</sub> .....	88
5.2.3 Simulation en chimie Ar.....	89
<b>5.3 Etude préliminaire : Impact des fréquences d'excitation RF en chimie Ar</b> .....	<b>89</b>
<b>5.4 Etude du cas de référence en chimie CF<sub>4</sub></b> .....	<b>91</b>
5.4.1 Fonction de distribution en angle et en énergie des ions (IEADF).....	92
5.4.2 Flux des espèces ioniques et radicalaires impactant le substrat .....	95
<b>5.5 Influence des conditions opératoires sur les flux et les EADF des espèces impactant le substrat</b> .....	<b>95</b>
5.5.1 Contrôle de l'énergie ionique avec la puissance basse fréquence .....	95
5.5.2 Contrôle du flux ionique avec la puissance haute fréquence.....	97
5.5.3 Impact de la pression sur les IEADF .....	99

<b>5.6 Conclusion</b> .....	<b>101</b>
-----------------------------	------------

## **Simulation de la gravure de résines carbonées en chimie CF<sub>4</sub> ...103**

<b>6.1 Motivations et objectifs de l'étude</b> .....	<b>103</b>
<b>6.2 Conditions de simulation : le module MCFPM</b> .....	<b>104</b>
6.2.1 Set de réactions de surface initial .....	104
6.2.2 Paramètres généraux du MCFPM.....	107
6.2.3 Gravure de substrats « pleine plaque » (sans motifs) .....	108
6.2.4 Gravure de substrats nanostructurés avec des microlentilles .....	108
<b>6.3 Optimisation du set de réactions de surface</b> .....	<b>109</b>
6.3.1 Gravure dans nos conditions de référence : première optimisation du set réactionnel.....	110
6.3.2 Gravure pour différentes conditions plasma : seconde optimisation du set réactionnel....	117
<b>6.4 Influence des conditions opératoires sur la gravure</b> .....	<b>121</b>
6.4.1 Impact de la puissance haute fréquence.....	121
6.4.2 Influence de la puissance basse fréquence.....	123
6.4.3 Effet de la pression .....	126
<b>6.5 Conclusion</b> .....	<b>128</b>

## **Conclusion générale et perspectives .....130**

<b>7.1 Conclusion</b> .....	<b>130</b>
<b>7.2 Perspectives</b> .....	<b>134</b>
7.2.1 Amélioration du set de réactions de surface/gravure.....	134
7.2.2 Ajout de la tension DC .....	135

## **Bibliographie.....137**

# Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier les membres du Jury ayant accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci aux deux rapporteurs, le Dr Pascal Chabert et le Pr Rémy Dussart, pour leurs retours constructifs qui m'ont motivé à publier un dernier article. Merci aux autres membres du jury, le Pr Gilles Cartry et le MDC Martin Kogelschatz, d'être venus en personne pour assister à ma soutenance et discuter de mon travail.

J'aimerais ensuite remercier mon directeur de thèse, Gilles Cunge, pour ses réponses à mes questions techniques et son partage de connaissances.

Je tiens aussi à remercier mes encadrantes. Emilie Despiau-Pujo pour son aide sur la partie simulation et ses corrections de mes présentations et mon manuscrit. Je remercie également Delia Ristoiu pour son partage d'expérience sur la gravure et la réalisation des expériences présentées dans cette thèse. Grâce à vous deux j'ai appris beaucoup durant ces trois années, et je repars prêt pour une nouvelle aventure professionnelle!

Je remercie également mes collègues, que ce soit au LTM ou à ST, qui m'ont intégré dans l'équipe et qui étaient toujours là en cas de questions. J'ai une pensée particulière pour mes camarades doctorants, ainsi que pour Jerome Dubois et Jean-Herve Tortai qui ont accepté de faire partie de mon CSI.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'équipe de Mark Kushner qui a développé le code de simulation utilisé dans cette thèse et que je remercie chaleureusement.

Merci à ma femme, Pauline, qui m'a soutenu tout au long de ces trois années et qui a été la première à relire cette thèse, à sa plus grande joie... Je suis impatient de réaliser nos futurs projets à deux.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers ma sœur et mes parents pour leurs encouragements précieux et leur soutien indéfectible.

Je tiens à remercier le reste de ma famille pour leur soutien moral et leur intérêt pour mon travail.

Un grand merci à ma belle-famille pour leur accueil chaleureux et leurs encouragements.

Enfin, merci à mes amis pour leur amitié et leur compréhension tout au long de ce parcours.

# Symboles et abréviations

Symbole	Description (Valeur)
2D, 3D	Deux dimension, Trois dimensions
°	Degrès
°C	Degrés Celsius
$\langle \epsilon_e \rangle$	Energie moyenne des électrons
$\nabla$	Opérateur gradient
$\nabla_r$	Gradient de position
$\nabla_v$	Gradient de vitesse
Å	Angström ou facteur pré-exponentielle
amu	Atomic mass unit
Ar	Argon
$A_s$	Aire de la surface simulée dans le MCFPM
C	Coulomb ou Carbone
$C_b$	Capacité de blocage présente entre le plasma et la source RF
CCD	Charge coupled device
CCP	Capacitively coupled plasma
CD	Critical dimension
$C_g$	Capacité associée aux deux gaines du plasma
$C_{g1}, C_{g2}$	Capacité associée à chacune des gaines du plasma
Cl	Chlore
cm	Centimètre
CMOS	Complementary metal-oxide-semiconductor
CVD	Chemical vapor deposition
DC	Direct current
$D_e$	Coefficient de diffusion électronique
DF	Double fréquence
DF-CCP	CCP double fréquence
DFT	Density Functional Theory
$d_i$	Distance inter-électrode
DTI	Deep trench isolation
e	Charge élémentaire ( $1.6 \times 10^{-19}$ C)
E	Energie d'impact sur le substrat
$\mathbf{E}, \vec{E}$	Champ électrique total
$e^-$	Electrons
$E_a$	Energie d'activation
EADF	Energy and angular distribution function
EECM	Epaisseur expérimental de la couche modifiée
EEDF, $f_e$	Fonction de distribution en énergie des électrons
$E_{end}$	Epaisseur de la couche de résine après gravure
EETM	Electron energy transport module
$\bar{E}_i, \langle E_i \rangle$	Energie moyenne des ions impactant le substrat
EM	Electromagnétique
ER	Etch rate
$E_{ref}$	Energie de référence associée aux réactions ion-solide dans le MCFPM
$E_{start}$	Epaisseur de la couche de résine avant gravure
$E_{th}$	Energie de seuil associée aux réactions ion-solide dans le MCFPM
eV	Electronvolt
F	Farad ou fluor
FinFET	Fin field-effect transistor
FKM	Fluid kinetic module

$f_{RF}$	Fréquence RF
GAA	Gate all around
Gb	Gigabytes
GIR	Gravure ionique réactive
GHz	Gigahertz
h	Constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$ )
H	Hydrogène
HF	High frequency
HM	Hard mask
HPEM	Hybrid Plasma Equipment Model
IA	Intelligence artificielle
ICP	Inductively coupled plasma
IEADF	Ion energy and angular distribution function
$I_{\text{subs}}$	Courant total au niveau du substrat
ITRS	International technology roadmap for semiconductors
J	Joule
$J_{LF}$	Densité de courant basse fréquence
K	Kelvin
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )
kHZ	Kilohertz
$k_e, k_{e,R}$	Coefficients de réaction associés aux réactions électroniques
$k_m, k_{m,R}$	Coefficients de réaction associés aux réactions entre espèces massives
$k_{rij}$	Coefficient de réaction de la réaction r entre les espèces i et j
$k_{rjl}$	Coefficient de réaction de la réaction r entre les espèces j et l
$k_{p,q}$	Coefficient de réaction entre les espèces p et q
L	Pertes d'énergies dues aux collisions
LF	Low frequency
$L_p$	Impédance du plasma
MC	Monte Carlo
MCFPM	Monte Carlo feature profile module
$m_e$	Masse électronique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEMS	Micro electro-mechanical systems
MHz	Megahertz
$m_e$	Masse électronique ( $9.1 \times 10^{-34} \text{ kg}$ )
$m_i, m_j$	Masse de l'espèce i, masse de l'espèce j
$M_i$	Masse d'un ion
$m_i^+$	Masse des ions positifs
min	Minute
mm	Milimètre
MOSFET	Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor
mTorr	Millitorr
n	Densité totale du plasma ou exposant
N	Nombre d'atomes ou de monomère dans un cube solide du MCFPM ou azote
$nb_{mes}$	Nombre de mesures effectuées
$n_e$	Densité électronique
NEADF	Neutral energy and angular distribution function
$n_i$	Densité ionique ou densité de l'espèce i
$n_j, n_l$	Densité de l'espèce j, Densité de l'espèce l
$n_i^-, n_i^+$	Densité d'ions négatifs, Densité d'ions positifs
$n_g$	Densité des neutres
$n_m$	Nombre de mailles dans la zone d'initialisation
nm	Nanomètre

$n_p, n_q$	Densité de l'espèce p, Densité de l'espèce q
$n_{part}$	Nombre de particules lancées
$N_{pp}$	Nombre total de pseudo-particules lancées dans le MCFPM
$n_{pp}$	Nombre de pseudo-particules lancées par itération dans le MCFPM
$n_s$	Densité d'ions positifs à la frontière de la gaine
O	Oxygène
p	Pression
P	Chauffage collisionnel par effet Joule ( $P = q_e \Gamma_e \cdot E$ )
$p(E, \theta)$	Probabilité de réaction associée aux réactions ion-solide dans le MCFPM
PCMCM	Plasma chemistry monte carlo module
PDMS	Polydiméthylsiloxane
$p_i$	Pression partielle de l'espèce i
PIC	Particle-In-Cell
$P_{HF}, P_{LF}$	Puissance associée à la haute fréquence, Puissance associée à la basse fréquence
PM	Power module
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle acrylique
$P_{RF}$	Puissance associée à la fréquence RF
PVD	Physical vapor deposition
QE	Quantum efficiency
$q_i$	Charge de l'espèce i
RAM	Random access memory
Réactions e-M	Réactions entre un électron et une espèce lourde (ion ou neutre)
Réactions M-M	Réactions entre deux espèces lourdes (ion ou neutre)
RF	Radiofréquence
RFEA	Retarding field energy analyzer
$R_p$	Résistance du plasma
s	Seconde
$\bar{s}$	Epaisseur moyenne de la gaine
sccm	Standard cubic centimeter
S-e <sup>-</sup>	Terme source électronique
S-i <sup>-</sup> , S-i <sup>+</sup>	Terme source pour les ions négatifs, Terme source pour les ions positifs
SF	Simple fréquence
$S_i$	Termes sources de l'espèce i (taux de création net en cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) ou silicium
SiP	System in package
$S_{mi}$	Modifications du flux causées par la perte ou la création de l'espèce i
SoC	System on chip
SOR	Sur-relaxation successive
t	Temps
T	Température
TEL	Tokyo Electron Ltd.
$T_g, T_{gas}$	Température du gaz
$t_{grav max}$	Temps de gravure après lequel nous arrêtons nos simulations
$T_i$	Température ionique ou température de l'espèce i
$T_e, T_i^-$	Température électronique, Température des ions négatifs
ToF	Time-of-flight
TOF-SIMS	Time-of-Flight secondary-ion mass spectrometry
$t_{tot}$	Temps de gravure équivalent dans le MCFPM
$u_B$	Vitesse de Bohm
UL	Underlayer
USA	United States of America
UV	Ultraviolet
V	Volt ou volume
V(t)	Signal radiofréquence

$V_{bias}$	Tension d'auto-polarisation
$V_d$	Tension du drain
$\vec{v}_d$	Vitesse locale du fluide
$v_e$	Vitesse électronique
$V_g$	Tension de grille
$V_{GS}$	Tension de seuil
$v_i$	Vitesse ionique ou vitesse de l'espèce i
$\vec{v}_{init}$	Vitesse initiale d'une particule du PCMCM
$v_j$	Vitesse de l'espèce j
$v_{ij}$	Vitesse de l'espèce i par rapport à la vitesse de l'espèce j
$V_p$	Potentiel plasma
$V_{RF}, V_{LF}, V_{HF}$	Tension radiofréquence, Tension basse fréquence, Tension haute fréquence
$V_s$	Tension de la source
$V_{subs}$	Tension total au niveau du substrat
$\vec{v}_{th}$	Vitesse thermique
W	Watt
Xe	Xénon
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
$Y_0$	Rendement de pulvérisation ionique
$Z_g$	Impédance associée aux deux gaines du plasma
$Z_{g1}, Z_{g2}$	Impédance associée à chacune des gaines du plasma
$Z_p$	Impédance du plasma
$\alpha$	Electronégativité du plasma
$\alpha_i$	Taux d'ionisation
$\Delta E$	Largeur en énergie des IEDF
$\Delta E_{th}, \Delta E_{simu}$	Largeur en énergie théorique des IEDF, Largeur en énergie simulée des IEDF
$\Delta \epsilon_{r,jl}$	Energie ajouté par la réaction r consommant les espèces j et l pour former l'espèce i
$\delta_i$	Profondeur d'implantation d'un ion dans le MCFPM
$\Delta r$	Dimension radiale des mailles utilisées par le FKM et le PCMCM
$\Delta t$	Intervalle de temps entre chaque solution du FKM
$\Delta V$	Tension de la gaine
$\Delta x$	Longueur d'un côté d'un cube solide du MCFPM
$\Delta z$	Dimension axiale des mailles utilisées par le FKM et le PCMCM
$\epsilon$	Permittivité d'un matériau
$\epsilon_e$	Energie électronique
$\epsilon_i$	Energie de l'espèce i
$\epsilon_0$	Permittivité du vide ( $8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ )
$\Phi$	Potentiel électrique total
$\phi_{adv,CF3^+}$	Flux advectif de $CF_3^+$
$\phi_{v,HF}, \phi_{i,HF}$	Déphasage de la tension haute fréquence, Déphasage du courant haute fréquence
$\phi_{v,LF}, \phi_{i,LF}$	Déphasage de la tension basse fréquence, Déphasage du courant basse fréquence
$\gamma$	Ratio de la température électronique sur la température des ions négatifs
$\gamma_{rec,F>F2}$	Coefficient de recombinaison de surface de F en $F_2$
$\Gamma_B$	Flux de Bohm
$\Gamma_e, \Gamma_i$	Flux électronique, Flux ionique ou flux de l'espèce i
$\Gamma_{e,lost}, \Gamma_{i,lost}$	Flux d'électrons perdus aux parois, Flux d'ions perdus aux parois
$\Gamma_{tot}$	Flux total impactant le substrat dans le MCFPM
$\bar{\kappa}$	Tenseur de conductivité thermique
$\lambda$	Facteur de redimensionnement entre les profils simulés et expérimentaux
$\rho$	Densité du matériau solide à graver dans le MCFPM
$\mu_e$	Mobilité électronique
$\mu_i$	Mobilité de l'espèce i ou viscosité de l'espèce i

$\mu\text{m}$	Micromètre
$\nu$	Fréquence d'un photon
$\sigma$	Conductivité d'un matériau
$\sigma_{mes}$	Ecart type des valeurs mesurées
$\sigma_R$	Section efficace de collision spécifique à la réaction R
$\theta$	Angle d'impact sur le substrat
$\theta_t$	Angle entre la trajectoire de l'ion et la tangente à la surface dans le MCFPM
$\tau_c$	Temps entre deux collisions successives dans le PCMCM
$\tau_{ion}$	Temps mis par un ion pour traverser la gaine
$\tau_{LF}$	Période LF
$\omega, \omega_{LF}, \omega_{HF}$	Pulsation du plasma, Pulsation basse fréquence, Pulsation haute fréquence
$\omega_{RF}$	Pulsation RF
$\Omega$	Ohm

# Chapitre 1

## Introduction générale et contexte de l'étude

### 1.1 La microélectronique et son évolution

#### 1.1.1 La « loi de Moore » ou la course à la miniaturisation

Depuis l'invention du premier transistor en silicium dans les années 50, élément essentiel des circuits intégrés, d'importants progrès ont été réalisés pour améliorer ses performances et réduire ses coûts de fabrication. L'évolution fulgurante de la microélectronique a été quantifiée dès 1965 par Gordon Moore, l'un des cofondateurs d'Intel, qui a émis l'hypothèse que les performances des microprocesseurs commercialisés doubleraient chaque année ([Moore 1965](#)). Cette première loi de Moore a été reformulée en 1975 pour indiquer que le nombre de transistors dans les microprocesseurs à base de silicium devrait doubler tous les deux ans (figure [1.1](#)), grâce aux progrès continus de la miniaturisation. Depuis les années 2000, l'industrie microélectronique a connu une succession de nœuds technologiques (130 nm, 90 nm, 65 nm, 45 nm, etc.) jusqu'à atteindre le nœud des 3 nm début 2023 ([TSMC 2023](#)), continuant ainsi de suivre la loi empirique décrite par Moore 50 ans plus tôt. Cette croissance est à la base de la révolution des technologies de l'information et de la communication, et du développement vertigineux des capacités de calcul.

Le transistor MOSFET (Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor), représenté schématiquement dans la figure [1.2a](#), est l'élément fondamental de la plupart des circuits intégrés. Il contrôle le passage (ou blocage) du courant en fonction de la tension appliquée sur sa grille. Il fonctionne donc comme un interrupteur : selon la valeur de la tension de grille ( $V_g$ ), soit le courant peut passer entre la source et le drain par le canal de conduction, soit le courant est bloqué. Dans la pratique, la source et le substrat du transistor sont connectés à la masse (potentiel nul), tandis que le drain est porté à un potentiel ( $V_d$ ) supérieur à celui de la source ( $V_s$ ), créant ainsi un champ électrostatique entre eux. Si la tension de grille est nulle, il ne se passe rien (interrupteur fermé), mais si la tension de grille dépasse la tension de seuil ( $V_{GS}$ ), le courant peut passer de la source au drain (interrupteur fermé) grâce à l'apparition d'une zone d'inversion.

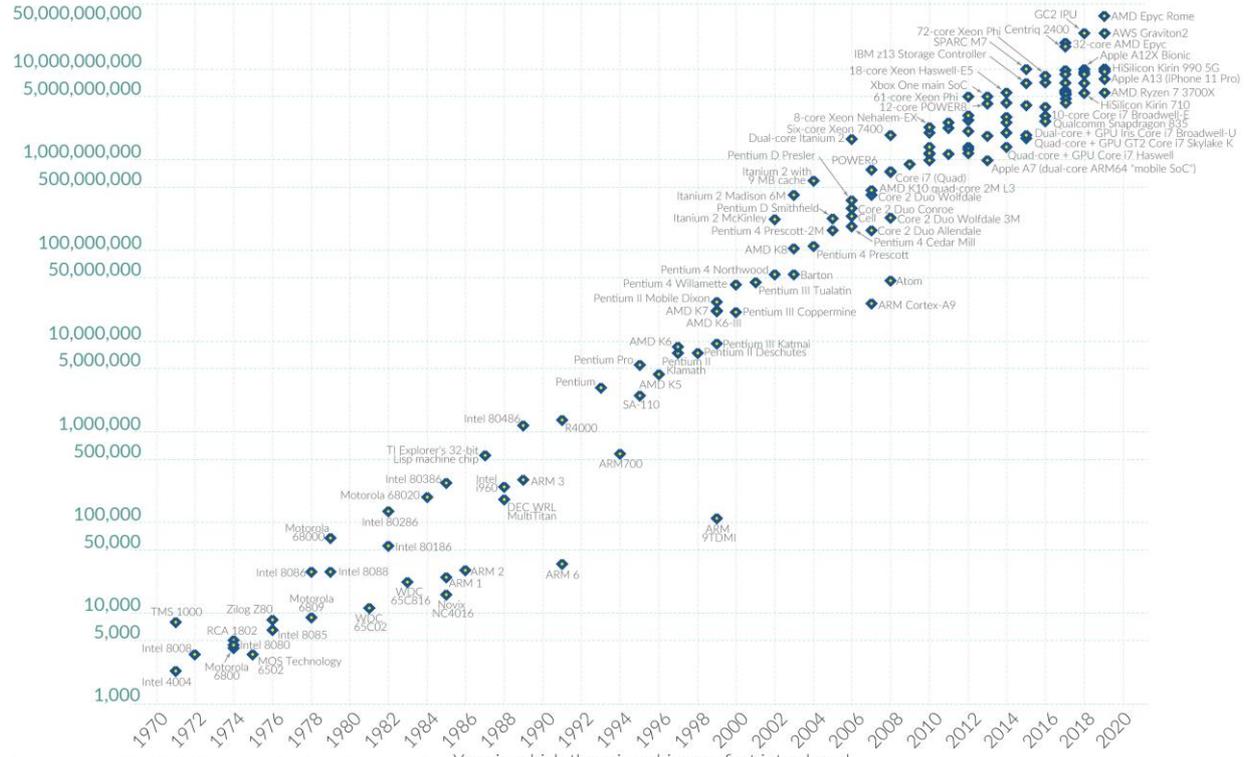
Pour atteindre les nœuds technologiques les plus avancés ( $< 10$  nm), un changement d'architecture s'est opéré ces dernières années, passant de l'architecture MOSFET classique ( $> 14$  nm) à des architectures 3D comme les FinFET (14-7 nm) et les GAA (Gate All Around,  $< 7$  nm). En effet, le problème des nœuds technologiques sub-10 nm est que la distance entre la source et le drain devient tellement petite que les électrons arrivent à traverser de l'un à l'autre par effet tunnel, même lorsque la tension de grille est nulle, ce qui compromet la fiabilité du dispositif. Les nouvelles architectures 3D FinFET et GAA (cf. figure [1.2b](#)) permettent de réduire ces courants de fuites et donc d'atteindre de nouveaux nœuds technologiques. Mais malgré ces progrès impressionnants, la loi de Moore approche sa limite dans sa forme classique du fait des limites physiques liées à la mécanique quantique, qui empêchent de miniaturiser les transistors à l'infini.

# Moore's Law: The number of transistors on microchips doubles every two years



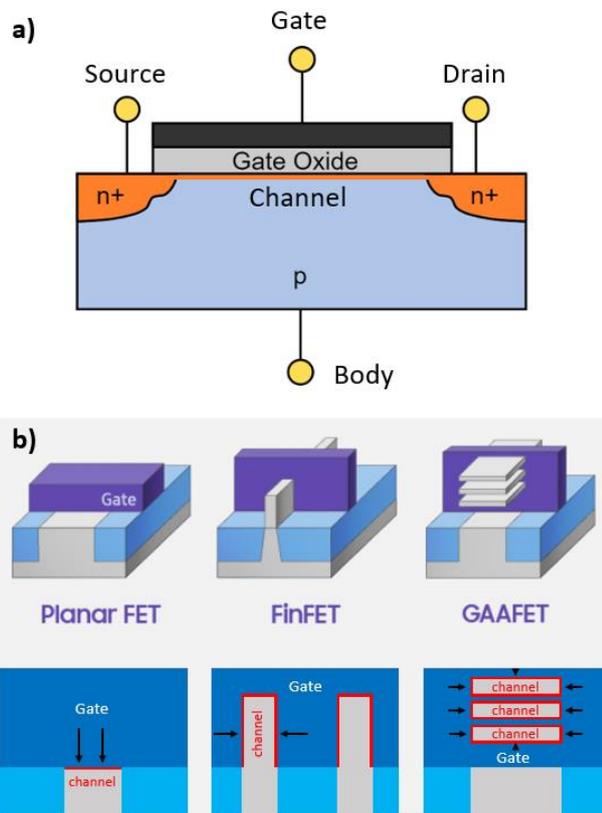
Moore's law describes the empirical regularity that the number of transistors on integrated circuits doubles approximately every two years. This advancement is important for other aspects of technological progress in computing – such as processing speed or the price of computers.

## Transistor count



Data source: Wikipedia (wikipedia.org/wiki/Transistor\_count) OurWorldinData.org – Research and data to make progress against the world's largest problems. Licensed under CC-BY by the authors Hannah Ritchie and Max Roser.

**Figure 1.1 - Illustration de la loi de Moore : évolution du nombre de transistors par puce électronique de 1970 à 2020 (Roser 2023).**



**Figure 1.2 - a) Représentation schématique d'un transistor MOSFET (Roger et DigitalDasein 2023), b) Représentation schématique des transistors MOSFET, FinFET et GAAFET en 3D et en coupe [adapté à partir de (LV 2020)].**

## 1.1.2 Le « More than Moore » ou l'intégration de plusieurs fonctions sur une même puce

Une nouvelle approche pour guider le futur de la microélectronique a donc été proposée lors de l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) de 2016 : le « More than Moore » ([IRDS 2016](#)). Jusque-là, c'est l'industrie des semiconducteurs qui tirait le développement des applications (informatique, téléphonie, jeux vidéo, etc.) en créant des puces toujours plus puissantes. L'idée de l'approche « More than Moore » est d'inverser la démarche de progression : partir des besoins de l'application puis trouver les solutions techniques pour les satisfaire. L'idée est donc de développer des puces spécifiques pour une certaine application (smartphone, IA, etc.) avec des capacités adaptées à cette utilisation spécifique. Dans cette approche, ce sont les innovations au niveau des matériaux, des architectures de circuits ou des méthodes de conception, qui permettent d'augmenter les performances des circuits intégrés. Contrairement aux SoC (« System on Chip ») qui allient des technologies numériques traditionnelles (processeur, contrôleur mémoire, solution graphique, etc.), les SiP (« system in Package ») permettent d'assembler des composants plus hétéroclites, comme des MEMS (microsystèmes électromécaniques), des capteurs d'images, de l'électronique de puissance, des biochips, etc. Le « More than Moore » consiste à associer la puissance des SoC à la richesse des SiP. STMicroelectronics est un des leaders de ce type d'intégration, aussi appelé intégration hétérogène. En particulier, ses technologies de capteur d'images pour smartphone ont connu un développement important ces dernières années.

## 1.1.3 Les capteurs d'image CMOS

Les capteurs d'image CMOS (Complementary metal-oxide-semiconductor) sont des composants électroniques photosensibles permettant d'obtenir une image numérique en convertissant un rayonnement électromagnétique en un signal électrique analogique. Préférés aux capteurs CCD pour leur bas coût et leur faible consommation, ils sont notamment utilisés en téléphonie mobile comme caméra ou appareil photo embarqué, et offrent aujourd'hui des résultats très satisfaisants en terme de qualité d'images (détails, sensibilité, résolution).

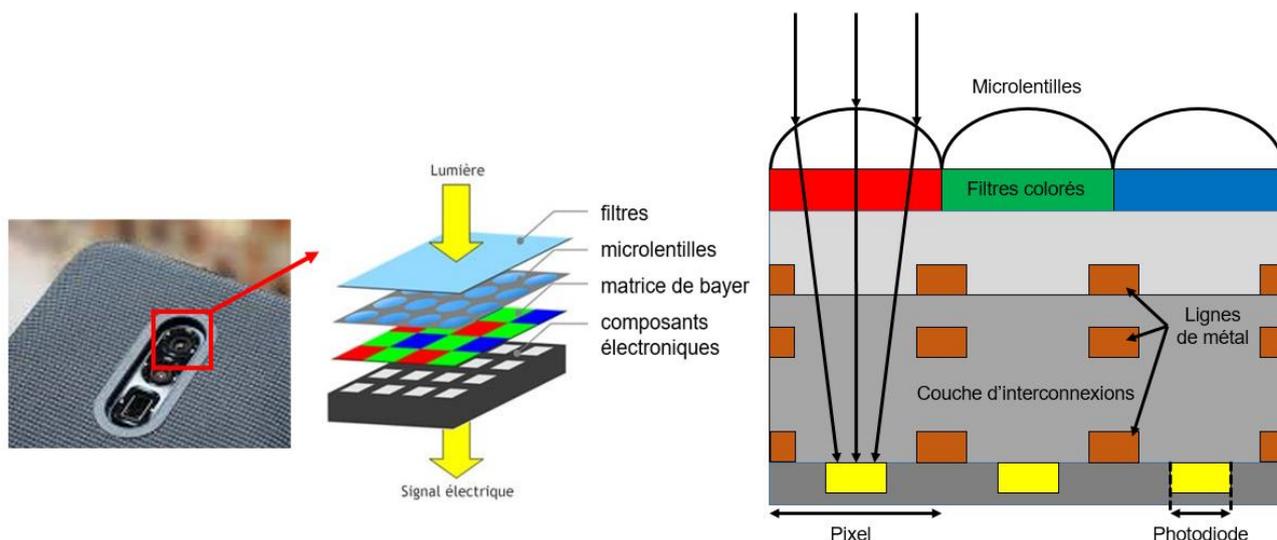


Figure 1.3 - Représentation schématique du fonctionnement et de l'architecture d'un capteur d'images.

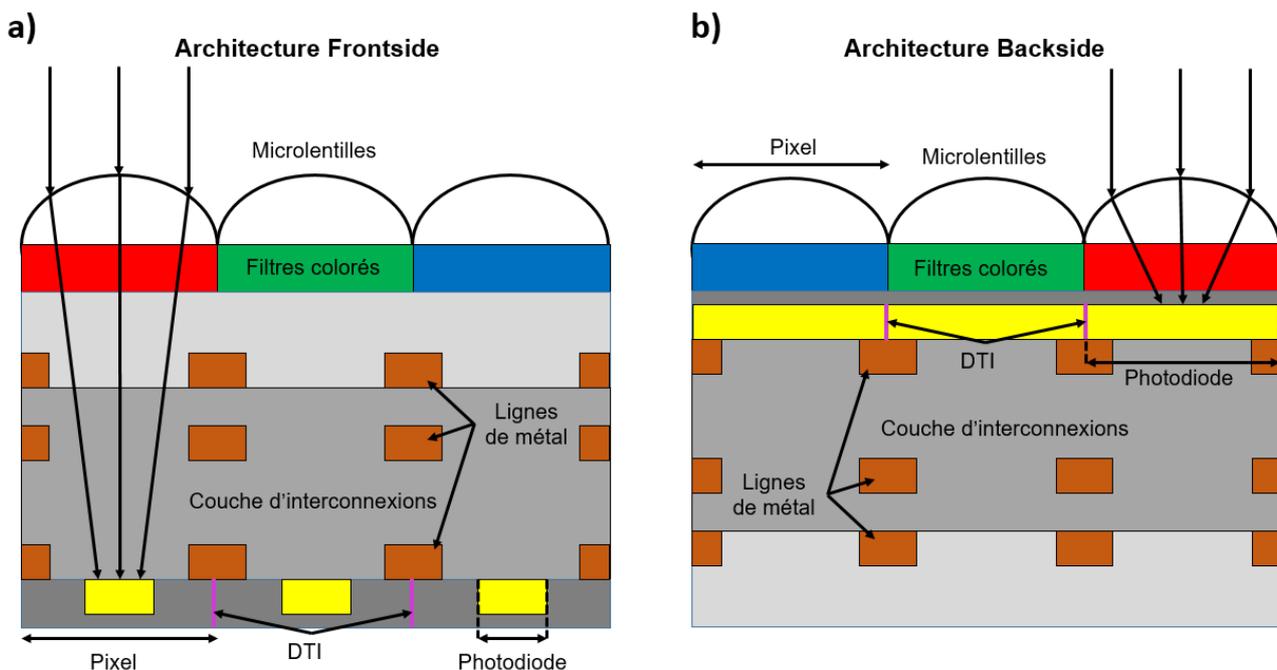
Dans un capteur CMOS, la photodiode absorbe les photons incidents et les convertit en courant électronique grâce à l'effet photoélectrique. Ce courant est ensuite transformé en tension au niveau du pixel, puis cette tension est lue et envoyée au reste du système pour traitement. La figure 1.3 montre l'architecture simplifiée d'un de ces capteurs.

Les deux caractéristiques clés d'un capteur d'image sont l'efficacité quantique et le « crosstalk » ou diaphotie en français. L'efficacité quantique mesure le rapport entre le nombre de charges électroniques

collectées et le nombre de photons incidents sur la photodiode. Pour une longueur d'onde particulière, plus ce rapport est élevé, plus le capteur est performant. Le crosstalk se produit lorsqu'un photon entre dans le capteur par un pixel mais est capté par la photodiode d'un pixel voisin, ce qui détériore la qualité de l'image obtenue.

Un facteur clef pour augmenter l'efficacité quantique et diminuer la diaphotie sont les microlentilles, qui permettent de focaliser les photons incidents sur la photodiode qui ne représente que 30 à 40 % de la surface totale du capteur. En effet, les lentilles sont placées au-dessus des lignes de métal dans une architecture dite « frontside », comme le montre la figure 1.4a. Sans lentilles, les photons peuvent être diffractés par ces lignes de métal, ce qui entraîne des pertes par absorption, ou du crosstalk entre pixels voisins.

Plus récemment, avec le besoin de réduction des tailles de pixel, un nouveau type d'architecture dit « backside » a été développée permettant de placer les lentilles et les filtres colorés directement au-dessus des photodiodes (cf. figure 1.4b). Cette nouvelle architecture permet d'atteindre des tailles de pixels inconcevables auparavant en architecture frontside. En effet, elle élimine les réflexions liées aux lignes de métal et réduit la distance parcourue par la lumière avant d'arriver sur la photodiode. Ceci diminue le nombre de photons absorbés avant la photodiode et augmente notamment l'efficacité quantique du capteur. Les problématiques de diaphotie sont en revanche amplifiées à cause de la proximité des photodiodes. Des tranchées d'isolation profonde (DTI) séparent déjà les photodiodes (même en frontside) mais les technologies futures nécessiteront probablement des grilles d'isolation placées directement entre les filtres colorés pour limiter la diaphotie.



**Figure 1.4 - a)** Architecture frontside d'un capteur d'image (photodiodes et microlentilles séparées par les interconnexions métalliques) ou **b)** architecture backside d'un capteur d'image (microlentilles placées directement au-dessus des photodiodes).

La forme finale optimale de la lentille est déterminée en utilisant des simulations optiques afin que la distance focale associée permette de focaliser un maximum de photons sur la photodiode du capteur (cf. figure 1.4), en fonction des dimensions et de la position de cette dernière. Les lentilles étudiées dans cette thèse auront une forme quasi-hémisphérique présentée plus en détail dans la section 6.2.4, et ont une hauteur inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Elles sont utilisées dans des capteurs d'images en lumière visible et sont donc fabriquées en résine organique, transparente pour ces longueurs d'ondes. Cette résine est mise en forme par fluage thermique et gravée dans un plasma RF basse pression en chimie fluorocarbonée ( $\text{CF}_4$ ). Cette thèse se focalisera sur la simulation de cette dernière étape de gravure plasma.

Dans la partie 1.2, nous présenterons des généralités sur les plasmas basse pression et les mécanismes de gravure dans ces plasmas. Puis, en partie 1.3, nous discuterons du procédé de fabrication des microlentilles

en résine dans les plasmas fluorocarbonés et les défis associés. Enfin, la partie [1.4](#) détaillera le rôle et la nature des simulations utilisées dans le milieu de la microélectronique.

## 1.2 Les décharges plasma RF basse pression et la gravure plasma

### 1.2.1 Structure et physico-chimie d'une décharge basse pression

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé constitué d'électrons, d'ions (positifs et/ou négatifs), ainsi que d'atomes et de molécules neutres (excités ou non). Il représente la majeure partie de la matière connue dans l'univers, allant de l'espace interstellaire (froid et dilué) au cœur des étoiles (chaud et dense). Les plasmas peuvent également être créés artificiellement en fournissant une quantité suffisante d'énergie (thermique, lumineuse ou électromagnétique) à un gaz pour arracher des électrons issus des atomes et des molécules, et ainsi l'ioniser.

Les plasmas utilisés en microélectronique sont créés dans des réacteurs basse pression (de l'ordre de quelques dizaines de mTorr) dans lequel le gaz est confiné. Le plasma est allumé par une source d'excitation électromagnétique (ex : un champ électrique) puis est maintenu si l'ionisation du gaz compense la perte des paires électron/ion sur les parois du réacteur. Il existe une grande variété de plasmas de décharges en microélectronique, qui diffèrent par le mode d'excitation du gaz et les fréquences d'excitations utilisées. Dans les réacteurs de gravure, le champ électrique fourni au plasma est souvent de type radiofréquence (RF) à 13,56 MHz ou micro-onde à 2,45 GHz. Le domaine radiofréquence est intéressant car il se situe entre les deux fréquences propres du plasma (fréquences plasma ionique et électronique), de sorte que les électrons suivent les variations instantanées du champ RF alors que les ions ne suivent que le champ électrique moyen. L'énergie du champ électrique est donc transférée principalement aux électrons qui excitent, ionisent et dissocient le gaz (ou le mélange de gaz) moléculaire en espèces réactives pouvant interagir avec les matériaux. Ces plasmas sont appelés plasmas 'froids' car ils sont faiblement ionisés et hors équilibre thermodynamique : la température des ions et des neutres est proche de la température ambiante (environ 300 K) tandis que la température des électrons est plus élevée (quelques eV).

Un plasma est défini par les propriétés de ses espèces chargées, notamment la densité électronique ( $n_e$ ), la température électronique ( $T_e$ ), et le taux d'ionisation  $\alpha_i = \frac{n_i}{n_g + n_i}$ , où  $n_i$  représente la densité d'ions dans le plasma et  $n_g$  la densité de neutres. En microélectronique, les plasmas utilisés ont des densités ioniques très faibles par rapport à celles des neutres, avec un taux d'ionisation typique de l'ordre de  $\alpha_i \sim 10^{-3}$ .

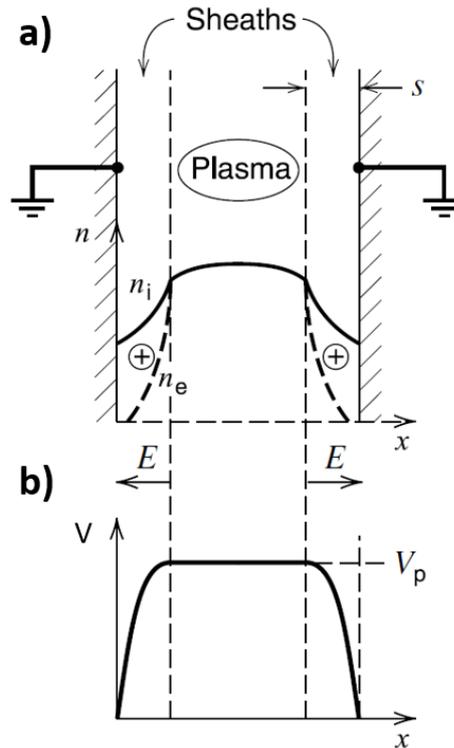
#### Structure du plasma et gaines de charge d'espace

Bien que le plasma soit constitué en partie d'espèces chargées (ions et électrons), le cœur du plasma est toujours quasi-neutre :  $n_i^+ = n_e + n_i^-$  où  $n_i^+$  représente la densité d'ions positifs et  $n_i^-$  la densité d'ions négatifs. Comme on peut le voir sur la figure [1.5a](#), cette propriété de quasi-neutralité se traduit par un champ électrique quasi-nul au centre du plasma. Au bord du plasma en revanche, les espèces peuvent être perdues. A l'allumage de la décharge, le plasma perd beaucoup plus d'électrons que d'ions sur les parois du réacteur car le flux d'électrons est nettement plus élevé (en effet,  $m_e \ll m_i$  et  $T_e \gg T_i$ ,  $m_e$  étant la masse électronique et  $m_i$  la masse des ions positifs). Pour que le volume du plasma reste neutre et que la décharge plasma soit maintenue, une zone de charge d'espace positive doit se former à l'interface plasma/parois. Ainsi, entre le plasma et les parois du réacteur, une chute de potentiel importante se produit. Celle-ci crée un champ électrique directionnel qui va accélérer les ions positifs du plasma vers les parois, mais confiner la plupart des électrons et les ions négatifs au centre du plasma. Cette région périphérique chargée positivement est appelée « gaine ». Le point d'entrée de cette gaine est celui où les ions positifs, accélérés vers les parois par la pré-gaine, atteignent la vitesse de Bohm :  $u_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $m_i$  la masse des ions positifs. Pour les plasmas basse pression (non collisionnels), le flux d'ions est conservé dans la gaine et est égal au flux de Bohm  $\Gamma_B = u_B n_s$  où  $n_s$  est la densité d'ions positifs à la frontière de la gaine. Cette

conservation du flux mène à un ajustement de la chute de potentiel dans la gaine  $\Delta V$  de telle sorte que les flux d'ions et d'électrons perdus aux parois soient égaux ( $\Gamma_B = \Gamma_{e,lost}$ ).  $\Delta V$  vérifie alors :

$$\Delta V = \frac{T_e}{2} \left( 1 + \ln \left( \frac{m_i}{2\pi m_e} \right) \right) \quad (1.1)$$

Où  $m_e$  est la masse électronique.



**Figure 1.5 - a)** Structure typique d'un plasma confiné entre deux parois à la masse, **b)** Profil du potentiel électrique dans les gaines et le plasma entre deux parois à la masse (Lieberman et Lichtenberg 2005).

Comme on peut le voir sur la figure 1.5b, lorsque les parois du réacteur sont à la masse (0 V),  $\Delta V = V_p$  où  $V_p$  est le potentiel plasma. Selon le type de plasma généré, ce potentiel plasma atteint quelques dizaines de volts, ce qui crée des ions avec des énergies de l'ordre de quelques dizaines d'électronvolts. En microélectronique, l'énergie des ions doit souvent être plus élevée (supérieure à une centaine d'eV) pour graver les matériaux utilisés. De plus, les substrats à graver sont souvent recouverts de couches isolantes (oxydes, résines photosensibles, etc.), il n'est donc pas toujours possible d'utiliser des tensions DC. Des tensions RF sont alors utilisées pour allumer le plasma et accélérer les ions vers le substrat. Dans ce cas, la tension de gaine oscille à la fréquence d'excitation RF.

Les plasmas RF utilisés pour la gravure peuvent être créés par deux principales sources d'excitation, créant deux catégories de plasmas : les plasmas à couplage inductif (ICP) et les plasmas à couplage capacitif (CCP). Le réacteur capacitif standard (CCP), constitué de 2 plaques parallèles métalliques polarisées par une tension RF, est alimenté par un générateur simple fréquence. L'amplitude de la tension RF appliquée entre les 2 plaques (électrodes) détermine à la fois l'énergie et le flux des ions bombardant le substrat. Cette absence de découplage flux/énergie est une limitation des réacteurs capacitifs simple fréquence, c'est pourquoi les industriels se sont tournés vers des réacteurs à deux voire trois fréquences. Nous étudierons leur fonctionnement plus en détail dans la section 1.3.2. Le réacteur inductif (ICP), dans lequel le champ électromagnétique est créé par circulation d'un courant RF dans une bobine séparée du plasma par une fenêtre diélectrique, fonctionne avec deux générateurs. Le premier alimente la bobine séparée du plasma : le courant circulant dans celle-ci génère le champ induit et sert à contrôler le flux des ions. Le second générateur alimente le porte-substrat et contrôle l'énergie des ions. Pour cela, une tension sinusoïdale radiofréquence  $V(t) = V_{RF} \sin(2\pi f_{RF} t)$  est appliquée au niveau de l'électrode sur laquelle est placé le substrat à graver, ce qui

perturbe l'équilibre du plasma. Pour que la gaine confine les électrons du plasma, la tension de gaine  $\Delta V = V_p - V_{RF}$  doit toujours être positive. Or si la tension appliquée à l'électrode oscille avec une amplitude  $V_{RF}$ , la tension de gaine peut devenir négative quand  $V_{RF} > V_p$  (figure 1.6a); dans ce cas, les électrons peuvent échapper à leur confinement, traverser la gaine et charger négativement - via une capacité de blocage - l'électrode sur laquelle  $V_{RF}$  est appliquée. A l'état stationnaire, l'électrode est alors chargée négativement à une tension DC négative, dit tension « d'auto-polarisation » ou « bias » en anglais ( $V_{bias}$ , cf. figure 1.6b), qui réduit la perte d'électrons et assure qu'en moyenne sur une période RF,  $\langle \Gamma_{e,lost} \rangle = \Gamma_{i,lost}$  aux parois. On a alors :

$$|V_{bias}| = \left| V_{RF} + \frac{T_e}{2} \left( 1 + \ln \left( \frac{m_i}{2\pi m_e} \right) - \ln \left( \frac{2\pi V_{RF}}{T_e} \right) \right) \right| \quad (1.2)$$

Cette tension est directement liée à l'énergie moyenne des ions positifs impactant le substrat  $\bar{E}_i$ , qui correspond environ à la chute totale de potentiel entre le cœur du plasma et le substrat :

$$\bar{E}_i \approx \Delta V \approx V_p - V_{bias} \quad (1.3)$$

On dit que la gaine rectifie la tension RF en tension DC : les ions répondent uniquement à la valeur moyenne de la tension de la gaine et peuvent ainsi être accélérés à de fortes énergies. On peut finalement noter que dans le cas où une tension RF forte est appliquée ( $V_{RF} \gg \frac{T_e}{2}$ ), la tension d'auto-polarisation est presque égale à la tension RF :  $|V_{bias}| \approx |V_{RF}|$ .

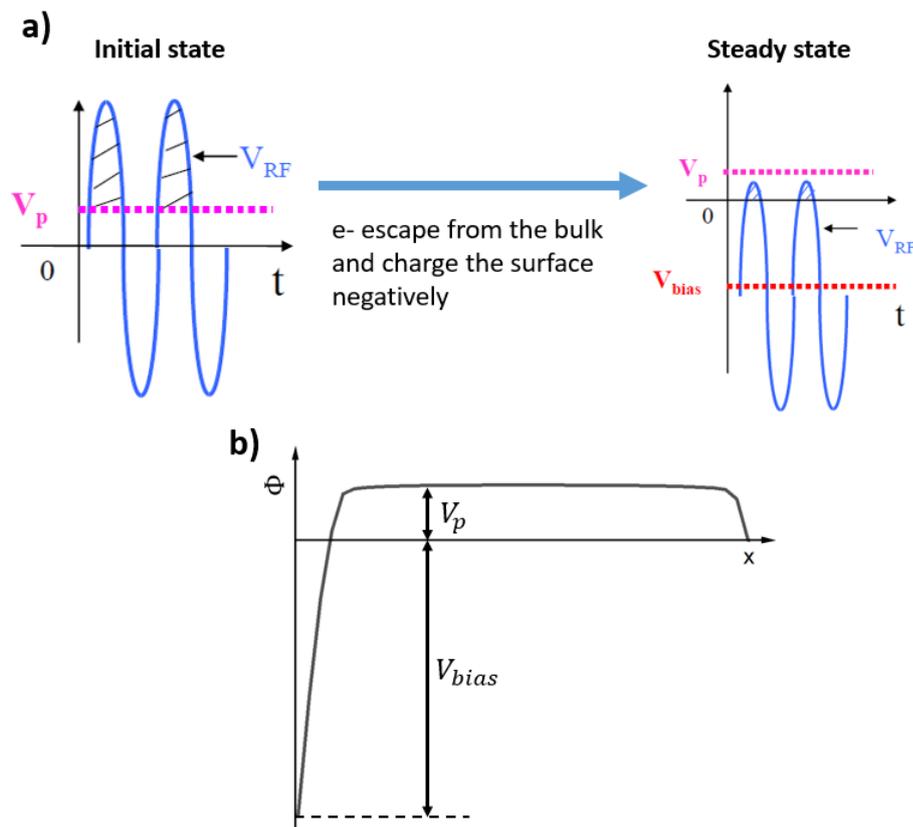


Figure 1.6 - a) Mécanisme de création de la tension  $V_{bias}$  dans un plasma RF (Despiau-Pujo 2014), b) Profil du potentiel électrique dans les gaines et le plasma à l'état stationnaire.

### Chimie du plasma

Plusieurs mécanismes sont liés à la création et à la destruction des espèces réactives composant un plasma : des réactions en volume dans la phase gazeuse et des réactions de surface sur les parois du réacteur et sur le substrat.

Il existe deux types de réactions en volume : les réactions entre un électron et une espèce lourde (réactions e-M) et les réactions entre deux espèces lourdes (réactions M-M). Les collisions inélastiques électron/neutre sont les réactions e-M qui créent les espèces les plus importantes pour le traitement des matériaux. Dans ce cas, les électrons excités cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes ou aux molécules du gaz, entraînant une variation d'énergie interne et/ou une modification de la nature des particules. Les réactions principales entre les électrons et les espèces lourdes qui peuvent se produire dans un plasma sont les suivantes :

**L'ionisation** :  $A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$ . Cette réaction crée et maintient le plasma en régénérant les populations d'électrons et d'ions perdues sur les parois du réacteur. Dans le cas d'une espèce moléculaire, elle peut être directe :  $AB + e^- \rightarrow AB^+ + 2e^-$  ou dissociative :  $AB + e^- \rightarrow A^+ + B + 2e^-$ .

**La dissociation** :  $AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$ . Cette réaction permet la création de radicaux réactifs impliqués dans les mécanismes de gravure et de dépôt. Les variantes de cette réaction sont la recombinaison dissociative  $AB^+ + e^- \rightarrow A + B$  et l'ionisation dissociative vue précédemment.

**L'excitation électronique** :  $AB + e^- \rightarrow AB^* + e^-$ . L'électron fournit de l'énergie à la molécule, qui se retrouve dans un état excité. La molécule peut ensuite se désexciter en émettant un photon :  $AB^* \rightarrow AB + h\nu$  ou se fragmenter en deux radicaux réactifs. Ce mécanisme est la cause de l'émission de lumière observée dans les plasmas.

**L'attachement électronique** :  $AB + e^- \rightarrow A^- + B$ . Cette réaction crée des ions négatifs qui peuvent jouer un rôle important dans l'équilibre du plasma (cf. section [1.3.3](#)) et réduire les charges en surface.

Les réactions M-M sont moins bien définies car il en existe une multitude. En effet, elles peuvent faire appel à 4 types d'espèces (ions positifs, ions négatifs, neutres et espèces excitées) pouvant réagir de manière variée. Nous nous attarderons seulement sur une catégorie de réactions M-M:

**L'échange de charge** :  $A^+ + A \rightarrow A + A^+$ . Ces réactions, lorsqu'elles se produisent dans la gaine où les ions sont accélérés, donnent lieu à la formation de neutres chauds (i.e. à haute énergie) ainsi que d'ions froids (i.e. à basse énergie). Cette interaction devient particulièrement significative à haute pression (> 100 mTorr), comme nous le verrons dans la section [5.5.3](#).

Les réactions de surface (i.e. sur les parois du réacteur) sont également variées et comprennent des phénomènes tels que la neutralisation des ions, la chimisorption et la recombinaison radicalaire, ainsi que des mécanismes plus élaborés, tels que ceux décrits par Cunge et Booth ([Cunge et Booth 1999](#)), que nous étudierons dans la section [1.3.3](#). Ces réactions peuvent avoir un effet important sur la composition du plasma, et leur importance est généralement liée à la température et à la composition des parois du réacteur ([Kota et al. 1998](#)).

## 1.2.2 La gravure plasma

Les premières gravures développées avant les années 70 étaient des gravures humides ou purement chimiques dans lesquelles l'agent de gravure était liquide, comme illustré sur la figure [1.7a](#). Cette gravure simple était adéquate pour les tailles de motifs de l'époque, mais à mesure que leur taille a diminué, l'isotropie de cette gravure l'a rendue inutilisable pour la fabrication des dispositifs actuels. Un nouveau type de gravure anisotrope a alors fait son apparition dans les années 70 : la gravure par plasma ou gravure « sèche » (cf. figure [1.7b](#)).

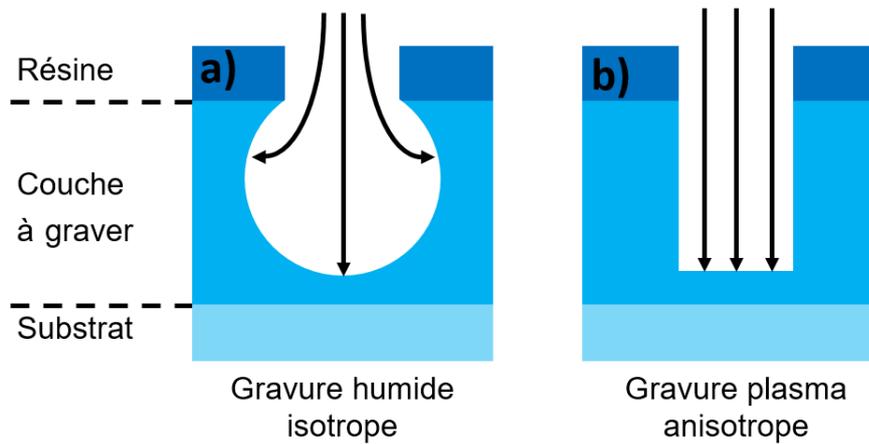


Figure 1.7 - Représentation schématique des profils obtenus avec a) une gravure humide isotrope ou b) une gravure plasma anisotrope.

Ce type de gravure est effectuée dans un réacteur plasma basse pression dans lequel le substrat, souvent un empilement de matériaux à graver, est placé sur un porte-substrat en bas du réacteur, comme illustré sur la figure 1.8.

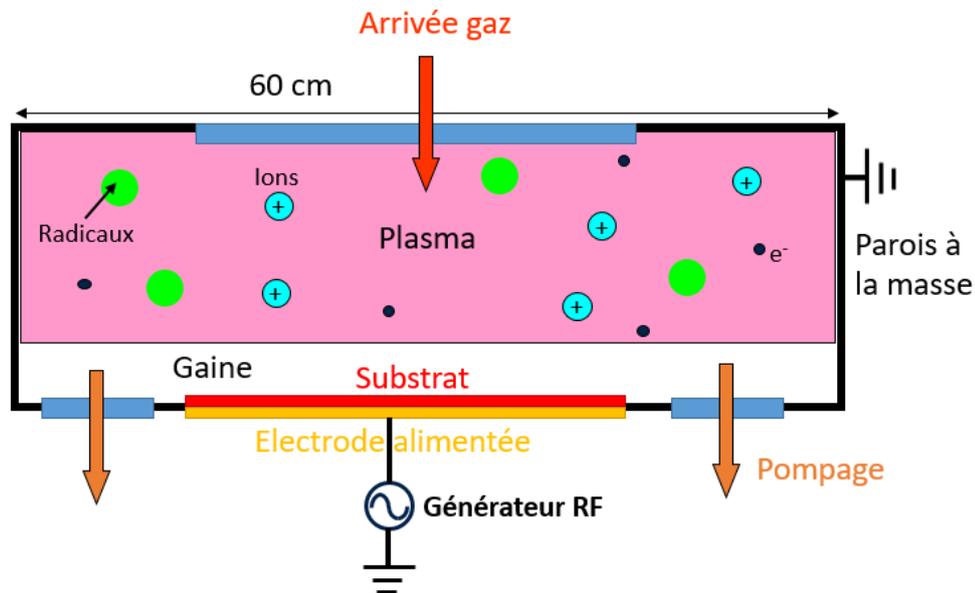


Figure 1.8 - Schéma d'un réacteur CCP typique utilisé pour la gravure plasma.

La structuration de matériaux en couches minces par gravure plasma est un procédé omniprésent dans la fabrication de puces électroniques. Deux approches sont possibles pour fabriquer des nanostructures : la voie « top-down » (ou descendante en français) et la voie « bottom-up » (ou ascendante en français). L'approche « top-down » est majoritairement utilisée dans l'industrie microélectronique : elle consiste à combiner des étapes de photolithographie et de gravure par plasma pour structurer des empilements complexes de matériaux. Elle permet de fabriquer une grande variété de motifs en utilisant quelques étapes de base représentées sur la figure 1.9, facilement adaptables à différentes architectures technologiques :

**1: Dépôt de la couche à graver et du masque en résine photosensible:** La couche à graver est déposée en utilisant différents procédés (PVD, CVD, etc.), tandis que la résine est généralement étalée uniformément sur tout le substrat par enduction centrifuge.

**2: Exposition de la résine à des rayons ultraviolets (UV) à travers un masque lithographique et développement :** des réactions chimiques sont activées par les UV dans les zones exposées (non protégées par le masque). Ces réactions vont permettre de retirer la résine exposée en plongeant le substrat dans une solution chimique (développement), laissant sur la plaque seulement la résine non insolée (protégée par

le masque lithographique). La forme du masque permet de définir la forme du motif à graver dans la couche active.

**3: Gravure plasma des couches actives:** retrait des couches actives dans les parties exposées au plasma (les mécanismes de la gravure plasma seront présentés dans le prochain paragraphe).

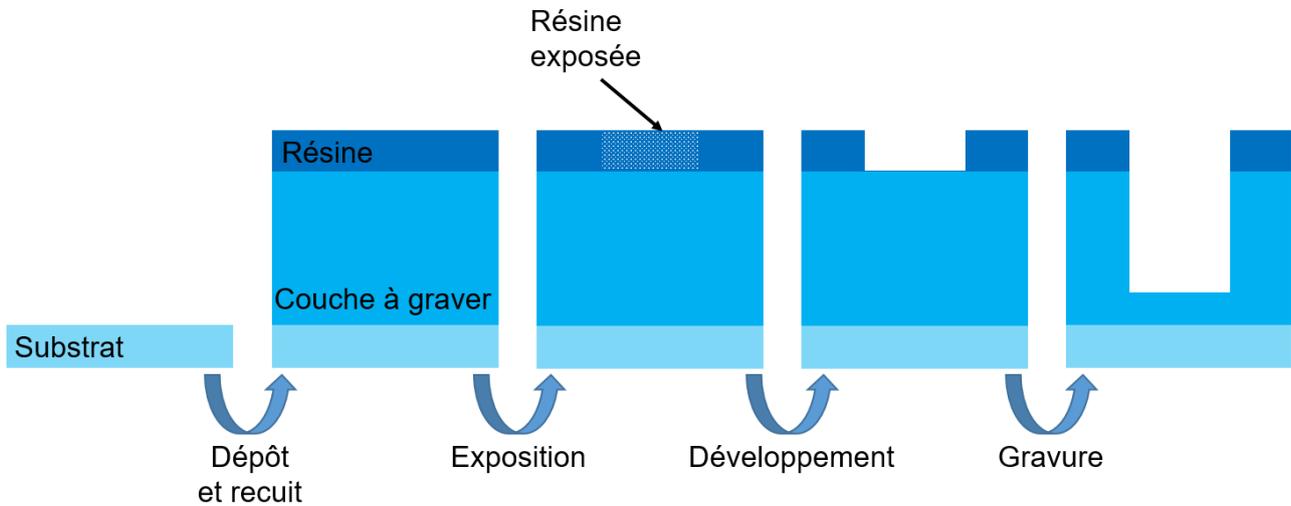


Figure 1.9 - Etapes principales de la méthode "top-down" pour structurer des matériaux en couches minces.

Dans cette approche, la gravure constitue une étape clé car elle doit permettre de transférer le motif le plus fidèlement possible dans la couche active (gravure anisotrope) tout en étant sélective par rapport matériau sous-jacent. Cette étape de gravure est réalisée dans des décharges plasma basse pression.

### Les mécanismes de gravure

La gravure par plasma présente un intérêt majeur en raison de la synergie entre deux mécanismes complémentaires : la gravure chimique et la gravure physique (cf. figure 1.10). La première permet, grâce aux radicaux réactifs, une gravure sélective de certains matériaux par rapport à d'autres. La seconde accélère les cinétiques de gravure grâce aux ions énergétiques et joue un rôle crucial dans l'obtention de gravures anisotropes. Cette synergie est connue sous le nom de gravure ionique réactive (GIR) et permet d'obtenir des profils quasi-verticaux.

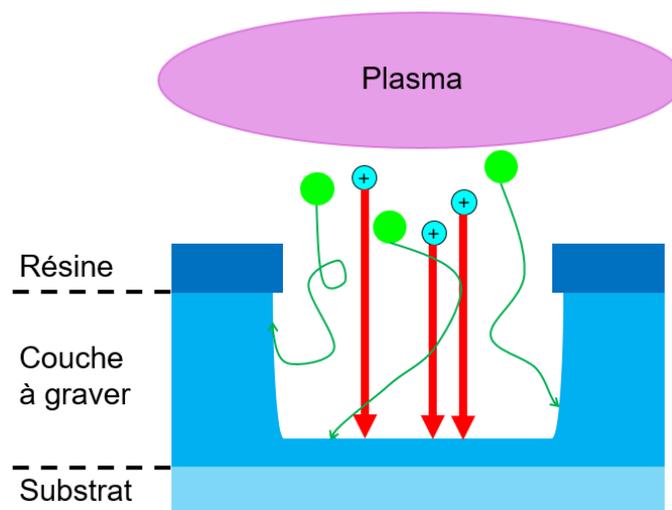
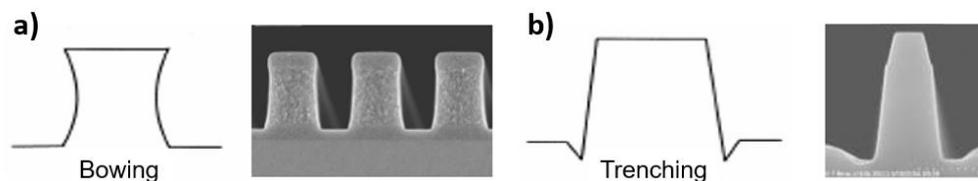


Figure 1.10 - Représentation schématique de la gravure ionique réactive (GIR). On peut voir les radicaux (en vert) attaquer la couche à graver de manière isotrope et les ions (en cyan) l'attaquer de manière anisotrope.

## La gravure physique

La gravure physique, due au bombardement ionique, joue un rôle capital dans la gravure plasma puisqu'elle est responsable de l'anisotropie du procédé. Les ions d'un plasma réactif, accélérés par la gaine (de quelques dizaines à quelques centaines d'eV en fonction de la tension  $V_{\text{bias}}$ ), pulvérisent des atomes sur les surfaces horizontales du substrat. Le rôle du bombardement ionique dans l'obtention d'une gravure anisotrope est complexe à analyser. Selon les matériaux gravés, la chimie du plasma, l'énergie ou la densité des ions, le bombardement ionique favorise l'anisotropie de gravure via divers mécanismes. Les ions peuvent par exemple contribuer à créer des produits de gravure peu volatils (provenant du masque en résine ou du matériau à graver) qui se redéposent sur les flancs des motifs en cours de gravure et forment une couche de passivation. Dans d'autres cas cependant, un bombardement ionique trop énergétique peut éroder de manière excessive le masque de gravure et entraîner son facettage, induisant une perturbation de la trajectoire des ions déviés par ces facettes, et donc une perte d'anisotropie. De même, la réflexion des ions sur les surfaces verticales d'un motif peut être associée à des profils montrant des phénomènes de 'bowing' ou de 'micro trenching' (cf. figures [1.11a](#) et [1.11b](#)).



**Figure 1.11** - Représentation schématique et coupes montrant les phénomènes de **a)** bowing et **b)** microtrenching.

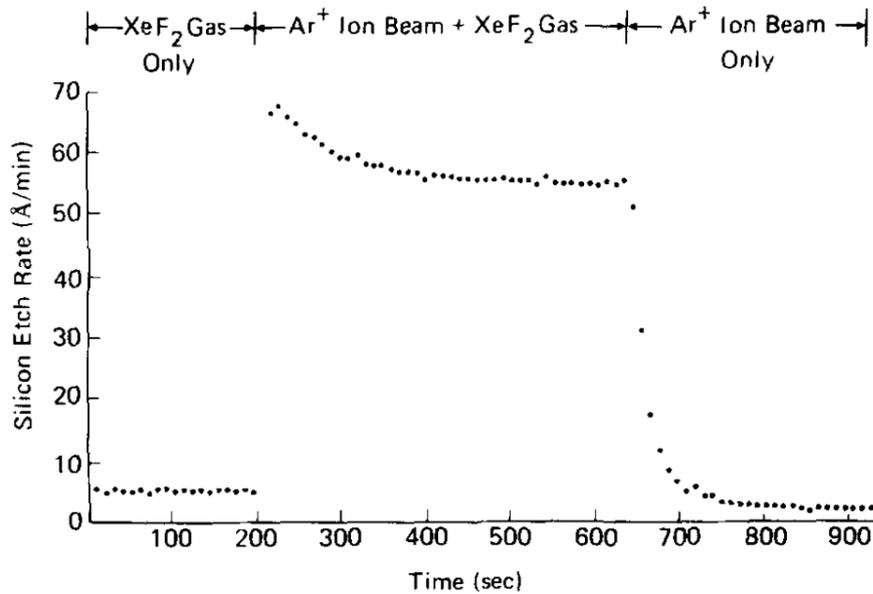
Il est à noter que la gravure physique, ou pulvérisation, est la seule capable de graver des matériaux ne formant pas de produits volatils. Elle active également la gravure chimique dans la direction verticale en fragilisant les liaisons chimiques du matériau et en favorisant la désorption des produits de gravure à la surface. D'autres réactions sont possibles à la surface du substrat pour des énergies ioniques inférieures. Par exemple, pour une énergie ionique de quelques électronvolts, les ions participent à la migration d'espèces adsorbées, au réarrangement de liaisons dans la couche réactive ou à la désorption d'espèces.

## La gravure chimique

La gravure chimique est provoquée par les réactions entre les radicaux réactifs formés dans la phase gazeuse du plasma (cf. Section [1.2.1](#)) et les atomes du matériau à graver. Ainsi, le choix de la chimie du plasma doit être fait en fonction du matériau à mettre en forme, afin d'obtenir des produits de réaction volatils d'une part, et une sélectivité entre les matériaux constituant les différentes couches de l'empilement d'autre part. Certains radicaux du plasma peuvent en effet avoir une grande réactivité chimique avec un matériau donné, et une réactivité beaucoup plus faible ou nulle avec un autre matériau. En choisissant adéquatement la chimie du plasma, on peut arrêter la gravure de la couche d'intérêt dès qu'on atteint le matériau sous-jacent. Ce mécanisme seul est parfaitement isotrope et les processus sont très similaires à ceux qui prennent place lors d'une gravure humide.

## La GIR ou synergie ions/neutres

Comme mentionné précédemment, la gravure ionique réactive (GIR) combine les avantages de la gravure chimique et physique, en offrant à la fois la sélectivité et l'anisotropie. Le bombardement ionique favorise la rupture de liaisons à la surface du substrat, ce qui augmente l'adsorption de radicaux. Ce phénomène facilite la création d'espèces volatiles et favorise également la désorption des produits de gravure. Ainsi, il existe un effet de synergie entre le bombardement ionique et la gravure chimique qui contribue à l'efficacité globale du processus. Une expérience menée par Coburn and Winters illustre la synergie entre les ions et les neutres dans la gravure plasma ([Coburn et Winters 1979b](#)).



**Figure 1.12** - Dépendance de la vitesse de gravure du silicium par rapport au type de gravure employé. De gauche à droite : pure gravure chimique, gravure chimique et bombardement ionique, pur bombardement ionique (Coburn et Winters 1979b).

La figure 1.12 montre les effets séparés, puis cumulés, de la gravure chimique et physique du silicium en utilisant la chimie XeF<sub>2</sub>/Ar. Au début de l'expérience, le silicium est uniquement gravé chimiquement par des radicaux issus du plasma XeF<sub>2</sub> avec une vitesse de gravure inférieure à 10 Å/min. Ensuite, en combinant l'action des radicaux avec un bombardement d'ions Ar<sup>+</sup> à 450 eV, la vitesse de gravure est multipliée par un facteur 10. Enfin, lorsque le substrat de silicium est uniquement soumis à une pulvérisation physique par les ions Ar<sup>+</sup>, on observe à nouveau une vitesse de gravure inférieure à 10 Å/min. Cette expérience démontre que l'effet combiné des radicaux et des ions est bien plus important que la somme des effets séparés, ce qui est attribuable à la synergie entre les ions et les neutres. En pratique, cela s'explique par la présence d'une couche mixte réactive à la surface du substrat, où la formation et la désorption de produits de gravure volatils sont accélérées par le bombardement ionique (Mauer et al. 1978). Grâce à cette synergie ions/neutres, on peut obtenir des profils quasi-verticaux, comme illustré dans la figure 1.10. En effet, la combinaison des ions et des radicaux permet de graver le fond du motif environ dix fois plus rapidement que les parois, où seul les radicaux réagissent avec le matériau, si l'on reprend les chiffres de l'expérience de Coburn (cf. figure 1.12).

### 1.3 Les défis de la gravure de microlentilles

Les capteurs d'images CMOS sont présents dans des appareils photos, caméras, microscopes ou encore radars et capteurs time-of-flight (ToF) utilisés dans les dispositifs d'identification faciale. Tous ces capteurs intègrent des microlentilles dont la taille peut varier de 0.1 µm à quelques mm en fonction de l'application et de la longueur d'onde visée. La forme de la microlentille peut aussi être modifiée pour changer la distribution de la lumière incidente. Par exemple, des lentilles cylindriques plutôt qu'hémisphériques permettent d'obtenir une distribution de lumière uniforme plutôt que gaussienne. Il existe différentes techniques de fabrication qui sont choisies en fonction des contraintes industrielles (coût, temps de fabrication) et de la forme de la lentille. Elles incluent l'impression par jet électrohydrodynamique, le fluage thermique (cf. section 1.3.1), ou l'estampage à chaud. Différentes résines (PDMS, PMMA ou résines photosensibles) ainsi que du SiO<sub>2</sub> peuvent être utilisés pour fabriquer des microlentilles. Le choix du matériau dépend de deux facteurs principaux : la longueur d'onde visée (le matériau doit être transparent dans la plage de longueurs d'ondes captée) et le procédé de fabrication (résistance à la température s'il y a des recuits, propriétés mécaniques si la technique d'estampage à chaud est utilisée, etc.) (Cai et al. 2021).

### 1.3.1 Procédé de fabrication de microlentilles en résine chez STMicroelectronics

Les microlentilles utilisées dans les capteurs d'image CMOS sont quasi-hémisphériques et permettent de focaliser les photons sur la partie photosensible du capteur (photodiode). Cela augmente l'efficacité quantique du capteur tout en réduisant la diaphotie entre des pixels voisins. Elles sont ajoutées à l'architecture du capteur d'images après la fabrication des filtres colorés (cf. figure 1.4) et sont composées de résine organique transparente à la lumière visible. Une microlentille est fabriquée au-dessus de chacun des pixels du capteur, avec les mêmes dimensions pour couvrir au maximum la surface du pixel, et éviter de créer des zones optiquement mortes (zones dans lesquelles un photon incident ne sera pas capté par la photodiode).

La méthode de fabrication la plus couramment utilisée pour les technologies de capteurs d'images CMOS est la technique du fluage thermique de plots en résine ([Tsai et Hsu 2011](#)), ([Jin et Zeng 2010](#)). La principale limitation de cette approche est qu'un espace doit être conservé entre des microlentilles voisines afin d'éviter leur fusion pendant le fluage. La présence de cet espace entraîne une perte de signal liée aux photons incidents qui ne sont pas focalisés sur la zone de la photodiode et qui ne sont donc pas détectés ([Jin et al. 2010](#)).

Des réseaux de microlentilles sans espace peuvent être obtenus en appliquant l'étape de lithographie et la séquence de fluage thermique deux fois en échiquier, mais cela entraîne une augmentation de la variabilité et des problèmes de superposition ([Nam et al. 2007](#)), ([Jin et al. 2011](#)). Une autre façon d'obtenir des microlentilles sans espace consiste à ajouter une étape de gravure plasma après le fluage pour transférer les lentilles dans une couche de résine sous-jacente ([Huang et al. 2018](#)).

Chez STMicroelectronics, les microlentilles sont fabriquées en utilisant la technique du fluage thermique décrite dans les étapes 1 à 3 ci-dessous, à laquelle une quatrième étape de gravure a été ajoutée. Le fluage thermique a été choisi pour sa facilité de mise en œuvre et sa fiabilité. Le procédé de fabrication des microlentilles est divisé en quatre étapes présentées sur la figure 1.13:

**1 : Dépôt de la résine 'underlayer' et réticulation :** L'underlayer, une résine carbonée qui composera la microlentille finale, est déposée par enduction centrifuge en pleine plaque. Elle est ensuite chauffée lors d'un recuit à haute température permettant de la faire réticuler, ce qui la stabilise pour la suite de la fabrication.

**2 : Dépôt et mise en forme de la résine 'hard mask' :** La résine hard mask, une résine carbonée qui servira de masque lors de la gravure de la microlentille, est déposée par enduction centrifuge en pleine plaque. Elle est ensuite insolée et mise en forme lors d'une étape de lithographie, ce qui aboutit à la formation d'un réseau de plots.

**3 : Fluage de la résine hard mask :** La résine hard mask est soumise à un recuit à une température proche de son point de fusion. Cela provoque la formation de gouttes semi-sphériques qui serviront de base pour la forme finale des microlentilles.

**4 : Transfert de la forme du hard mask dans l'underlayer :** La dernière étape consiste à graver la résine hard mask et la résine underlayer, permettant ainsi de transférer la forme de la résine hard mask dans l'underlayer et de fermer l'espace présent entre les microlentilles après le fluage. Les dimensions et la distance focale de la lentille sont donc modifiées durant cette étape, d'où l'importance d'un contrôle précis de la forme de la microlentille durant la gravure pour atteindre la forme optimale déterminée par les simulations optiques.

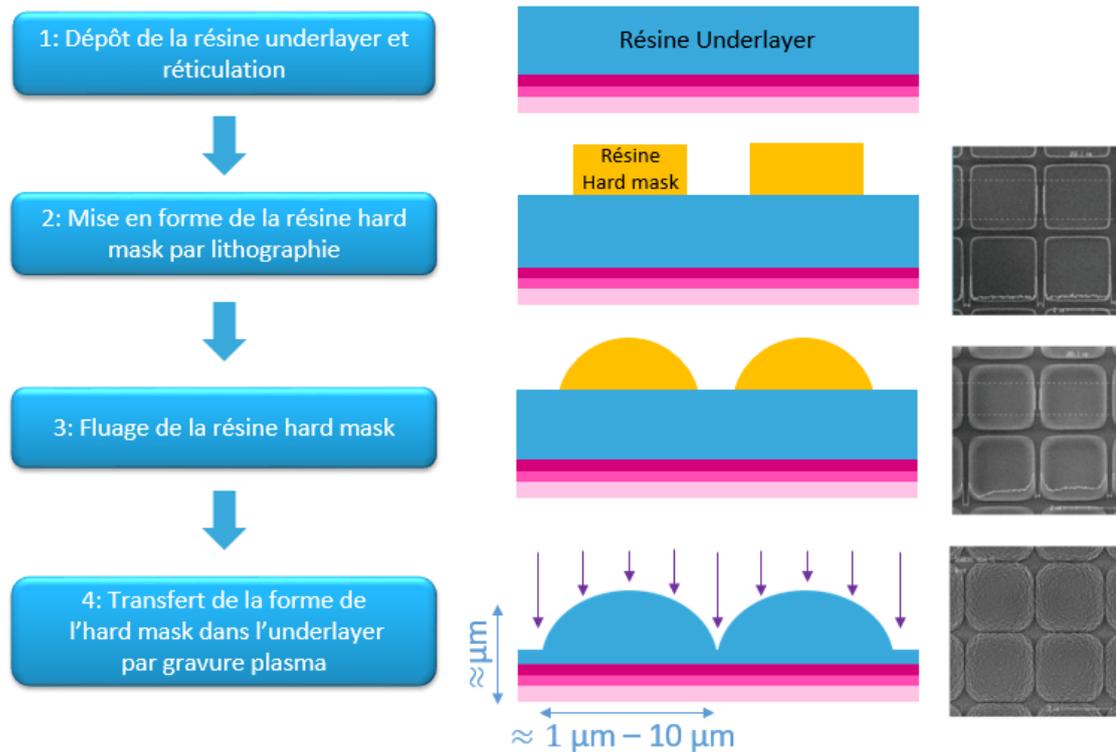


Figure 1.13 - Etapes de fabrication des microlentilles chez STMicroelectronics.

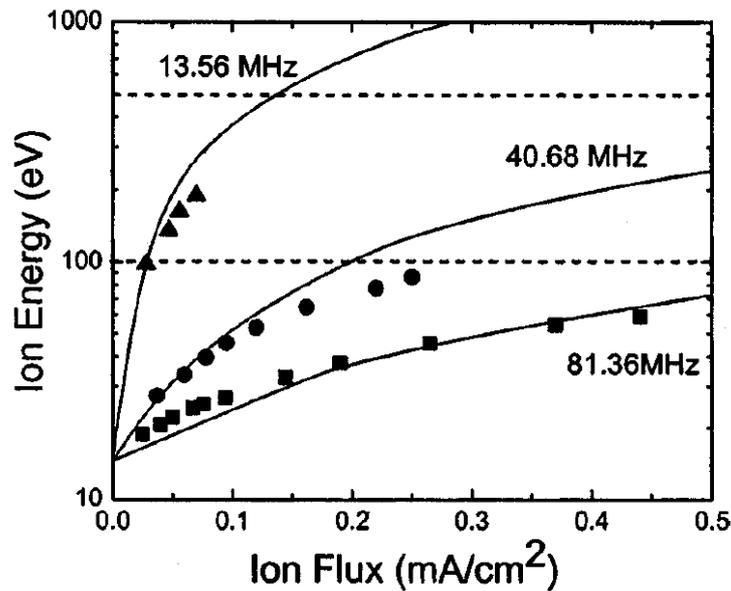
L'étape de gravure s'effectue dans un réacteur plasma capacitif en chimie fluorocarbonée ( $\text{CF}_4$ ), le principal objectif étant de contrôler la forme finale de la microlentille dans les 3 dimensions. Cette thèse se focalise sur la simulation de cette étape de gravure car cette dernière présente de nombreux défis. Le premier est le type de réacteur dans lequel elle a lieu, qui est un réacteur CCP double fréquence (DF-CCP) dont nous présenterons les caractéristiques dans la section 1.3.2. Le deuxième est la composition chimique complexe du plasma  $\text{CF}_4$  utilisé lors de cette gravure, que nous étudierons dans la section 1.3.3. Enfin, le dernier défi, et le plus important, est le manque de compréhension fondamentale des interactions plasma-surface impliquées dans la gravure de ces microlentilles en résine dans les plasmas fluorocarbonés. Nous présenterons ce qui est actuellement connu de ces interactions dans la section 1.3.4.

## 1.3.2 Les réacteurs CCP double fréquence

### Développement du besoin

La gravure ionique réactive nécessite des ions ayant une énergie suffisante pour affaiblir les liaisons chimiques à la surface du matériau que l'on désire graver, ainsi qu'un flux d'ions assez élevé pour rendre le processus efficace. Du point de vue du plasma, cela nécessite des tensions de gaine suffisantes pour accélérer efficacement les ions et des densités plasma assez élevées pour produire le flux d'ions requis (cf. section 1.2.1). Développées dans les années 70, les premières sources plasma à couplage capacitif simple fréquence ont l'avantage de produire des gaines à haute tension et donc des ions de haute énergie. Cependant, pour augmenter la densité du plasma (et donc le flux d'ions), il faut augmenter la puissance fournie par l'alimentation RF. Cela entraîne une augmentation de la tension d'alimentation RF et donc de la tension de gaine. En d'autres termes, on ne peut pas contrôler indépendamment la densité du plasma (flux d'ions) et la tension de gaine (énergie des ions). Cela pose des problèmes pour les surfaces fragiles qui sont endommagées par des ions hautement énergétiques : une limite est fixée sur le flux d'ions, et donc sur la vitesse de gravure, afin de ne pas endommager la surface. Les réacteurs CCP simple fréquence à 13.56 MHz produisent des plasmas de faible densité ( $\sim 10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ). La relation entre l'énergie des ions et le flux d'ions dans diverses configurations de décharges capacitives simple fréquence est présentée dans la figure 1.14. Ce graphique montre qu'il est possible de produire des plasmas CCP à plus haute densité avec de faibles énergies ioniques en augmentant la fréquence d'excitation, mais cela signifie que l'on perd la possibilité d'avoir une source d'ions à haute énergie

et un flux important. Dans les années 80, on montre que des densités plus importantes peuvent également être obtenues en introduisant un champ magnétique au niveau des parois du réacteur. Les électrons sont piégés le long des lignes de champ magnétique en raison de l'effet Larmor, ce qui entraîne une réduction du taux de perte des électrons vers les parois et permet d'atteindre des densités ioniques plus élevées.



**Figure 1.14** - Variation de l'énergie ionique et du flux d'ions dans un réacteur CCP simple fréquence pour différentes fréquences, montrant l'interdépendance entre ces deux paramètres [\(Perret et al., 2005\)](#). Pour une fréquence donnée, chaque point expérimental correspond à une tension RF différente.

Contrairement aux décharges capacitives, les décharges inductives (ICP) sont capables de produire des plasmas de haute densité ( $\sim 10^{10}$ - $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>), mais ne sont pas capables, par elles-mêmes, de créer les tensions de gaine nécessaires à l'obtention d'ions de haute énergie. La plupart des sources inductives polarisent donc le substrat indépendamment, soit à l'aide d'une tension continue (DC), soit à l'aide d'une tension RF. La fréquence RF utilisée se situe généralement entre 100 kHz et 13.56 MHz. Développées dans les années 90, les chambres ICP répondaient initialement aux demandes de l'industrie en matière de contrôle indépendant de l'énergie et du flux d'ions. Néanmoins, même avec un substrat polarisé, les énergies des ions restent relativement faibles, ce qui mène à des temps de gravure très longs pour les couches diélectriques épaisses, en particulier le SiO<sub>2</sub>. Les réacteurs CCP double fréquence ont donc été développés pour graver plus rapidement ces couches d'oxyde, tout en gardant un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions. Aujourd'hui, les ICP sont généralement utilisés dans l'industrie pour graver les matériaux conducteurs (y compris le silicium) et les couches diélectriques minces, tandis que les CCP permettent la gravure de couches diélectriques épaisses.

### Contrôle indépendant de l'énergie ionique et du flux d'ions

Largement utilisés pour la gravure de matériaux type « low-k » (matériau à faible constante diélectrique) ou SiO<sub>2</sub>, l'avantage des réacteurs CCP double fréquence est de pouvoir contrôler quasi-indépendamment l'énergie des ions, contrôlée par la basse fréquence d'excitation, et le flux d'ions impactant le substrat, modulé par la haute fréquence.

La figure [1.15](#) montre le circuit électrique équivalent (simplifié) d'un réacteur CCP simple fréquence.  $R_p$  et  $L_p$  représentent la résistance et l'impédance du plasma,  $C_{g1}$  et  $C_{g2}$  les capacités associées aux deux gaines plasmas, et  $C_b$  la capacité de blocage présente entre le plasma et la source RF.

En utilisant ce circuit, on peut définir une impédance associée aux deux gaines capacitives  $Z_g$  :

$$Z_g = (Z_{g1} + Z_{g2}) = \frac{1}{j\omega C_g} \quad (1.4)$$

Où  $C_g = \frac{C_{g1}C_{g2}}{C_{g1}+C_{g2}}$  représente la capacité des deux gaines.

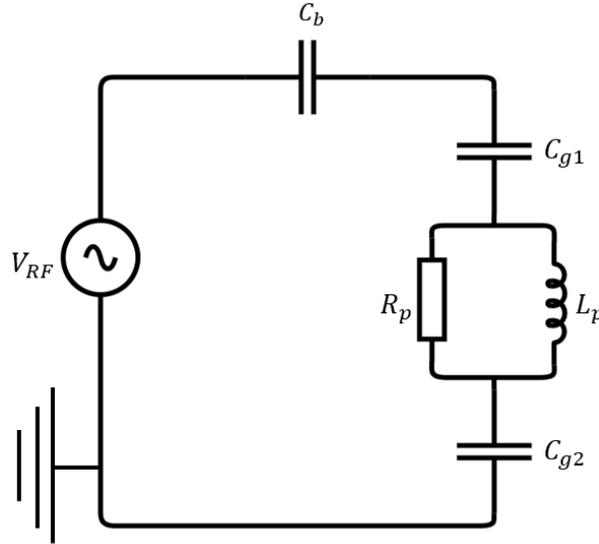


Figure 1.15 - Schéma électrique d'un réacteur CCP simple fréquence.

L'impédance du plasma  $Z_p$  est définie comme la somme des impédances de ses composants. Pour les basses pressions utilisées dans les plasmas de gravure, la composante résistive de cette impédance est négligeable par rapport à sa composante inductive, à cause du faible nombre de collisions électron-neutre dans le plasma :

$$Z_p = R_p + j\omega L_p \approx j\omega L_p \quad (1.5)$$

Puisque  $Z_g \propto \omega^{-1}$ , la chute d'impédance dans la gaine et donc l'énergie des ions sera principalement pilotée par la puissance basse fréquence. Inversement,  $Z_p \propto \omega$ , ce qui signifie qu'une plus grande partie de l'énergie associée à la haute fréquence sera déposée dans le plasma, comparé à la basse fréquence, permettant ainsi de contrôler la densité de celui-ci.

Pour éviter des couplages indésirables entre les effets des deux fréquences, les inégalités suivantes doivent aussi être vérifiées ([Lieberman et Lichtenberg 2005](#)):

$$\omega_{HF}^2 V_{HF} \gg \omega_{LF}^2 V_{LF} \text{ et } |V_{LF}| \gg |V_{HF}| \quad (1.6)$$

La première inéquation assure que la haute fréquence contrôle la densité ionique et donc le flux d'ions. En effet, la densité ionique varie en  $\omega^2 V_{RF}$  dans un réacteur CCP ([Lieberman et Lichtenberg 2005](#)). Si l'écart entre les deux fréquences est assez important, le terme en  $\omega_{HF}^2 V_{HF}$  est donc le terme dominant qui contrôle la densité ionique.

Pour obtenir la deuxième inégalité, rappelons-nous que l'énergie des ions dépend de la tension de la gaine  $\Delta V$  (cf. équation 1.3), qui dépend elle-même des tensions basse et haute fréquences :

$$\Delta V \approx V_{LF} + V_{HF} \text{ si } \omega_{HF} \gg \omega_{LF}$$

Pour que  $\Delta V$  soit contrôlée par la basse fréquence, il faut donc que  $V_{LF}$  soit très supérieur à  $V_{HF}$ .

Si les inéquations 1.6 ne sont pas vérifiées, des couplages entre les effets des deux fréquences apparaîtront, diminuant les avantages liés à l'utilisation d'un réacteur CCP double fréquence.

### 1.3.3 Les plasmas fluorocarbonés

#### Composition et mécanismes de création des espèces

Les plasmas fluorocarbonés sont créés par injection d'un gaz de type  $C_xF_y$  dans la chambre du réacteur. Leur composition exacte, qui varie selon le gaz injecté et les conditions aux parois du réacteur, a été caractérisée expérimentalement dans diverses études. Ces études ont montré que la composition ionique et radicalaire des plasmas fluorocarbonés dépend fortement de leur concentration en fluor, et notamment du rapport F/C (nombre d'atomes de fluor F sur nombre d'atomes de carbone C) en phase gazeuse.

#### Conditions pauvres en fluor

Booth a mesuré la composition d'ions positifs dans un plasma de pur  $CF_4$  (Booth 1999). Pour des conditions pauvres en fluor (obtenues par exemple en ajoutant un substrat de silicium dans la chambre), il a montré que les ions positifs pouvaient être divisés en trois groupes (cf. figure 1.16a) :

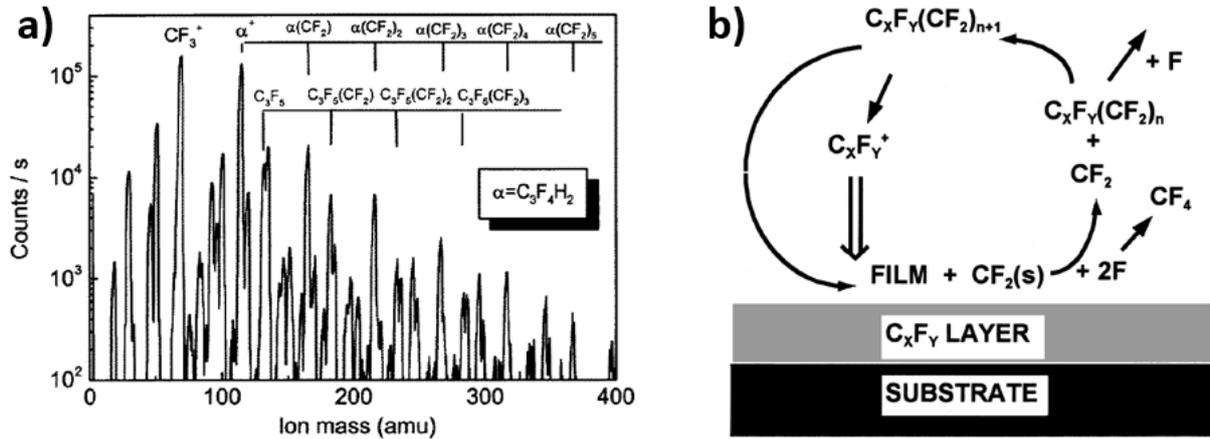
- Les ions légers, créés par dissociation directe du  $CF_4$  ou issus de produits de gravure ( $CF_3^+$ ,  $CF_2^+$ ,  $AlF^+$ , etc.), et contenant généralement un atome central (C, Si ou Al) auquel sont attachés un ou plusieurs atomes de fluor.
- Les ions de masse intermédiaire, formés par recombinaison des ions du premier groupe. Ils contiennent jusqu'à trois atomes de carbone combinés avec un nombre variable d'atomes de fluor ( $C_2F_4^+$ ,  $C_3F_5^+$ , etc.).
- Les ions lourds, formés par une molécule du second groupe servant de base à laquelle s'ajoute une chaîne de longueur variable (max. 8) formée de molécules de  $CF_2$  ( $C_2F_4-[CF_2]_3^+$ ,  $C_3F_5-[CF_2]_5^+$ , etc.).

Pour des conditions opératoires similaires, Schwarzenbach et al. ont montré que la composition radicalaire est sensiblement la même que la composition ionique, même s'il y a moins de neutres lourds ( $C_xF_y-[CF_2]_n$ ) détectés que d'ions lourds (Schwarzenbach et al. 1999). Les auteurs attribuent ce manque de neutres lourds à leur méthode de mesure par spectroscopie de masse, qui tend à dissocier ces molécules massives avant qu'elles ne puissent être détectées par le spectromètre. L'autre différence notable avec la composition ionique est l'apparition d'un pic représentant le radical F, qui a une densité importante dans les plasmas de  $CF_4$  comme l'a confirmé l'étude de Proshina et al. (Proshina et al. 2017).

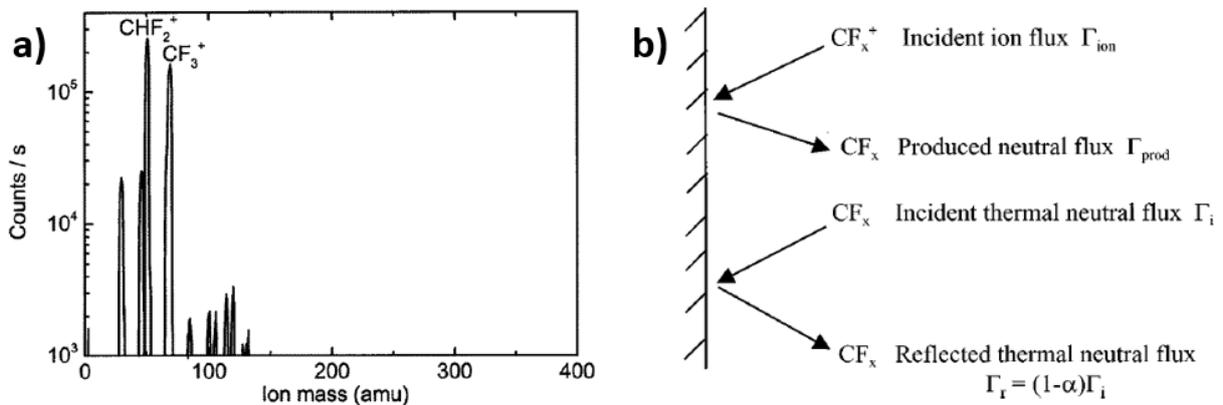
Dans un autre papier publié par Cunge et Booth, un mécanisme plus complet est proposé pour expliquer la formation de ces molécules lourdes dans des conditions plasma pauvres en fluor (figure 1.16b) (Cunge et Booth 1999). Dans ce cas, un cycle s'établit dans lequel une couche de polymère  $C_xF_y$  se dépose sur le substrat. Cette couche est alors bombardée par des ions libérant des molécules de  $CF_2$ . Ces molécules recombinent ensuite en phase gazeuse avec des molécules de taille moyenne issues de la recombinaison (type  $C_3F_5$ ), et forment des ions lourds de type  $C_3F_5-[CF_2]_5^+$ . Ces molécules lourdes sont les précurseurs qui se déposent sur le substrat pour former le polymère  $C_xF_y$ , continuant ainsi le cycle.

#### Conditions riches en fluor

Dans des conditions plasma riches en fluor (Booth et al. 1999), les mécanismes de création de radicaux  $CF_x$  sont plus simples. Dans ces conditions, des ions  $CF_x^+$  sont créés en phase gazeuse et la neutralisation de ces ions aux surfaces du réacteur est la principale source de radicaux  $CF_x$ , comme on peut le voir sur la figure 1.17. Dans ce cas, il n'y a pas de couche de polymère créée en surface et donc pas de création d'ions et de neutres lourds. La transition d'un régime de dépôt vers un régime de gravure en fonction de la composition du plasma sera discutée plus en détail dans la prochaine section. La composition du plasma est donc simplifiée dans des conditions riches en fluor, avec seulement des ions et des neutres légers issus de la dissociation du  $CF_4$  et de la neutralisation aux surfaces. Notons que la présence importante d'ions  $CHF_2^+$  dans un plasma de pur  $CF_4$  est attribuée par l'auteur à des traces d'eau dans le réacteur ou à des hydrocarbures provenant de l'huile utilisée dans la pompe à vide.



**Figure 1.16 - a)** Composition ionique d'un plasma de pur CF<sub>4</sub> dans des conditions pauvres en fluor, mesurée par spectroscopie de masse (Booth 1999), **b)** Mécanismes de création des espèces dans des conditions plasma pauvres en fluor (Cunge et Booth 1999).



**Figure 1.17 - a)** Composition ionique d'un plasma de pure CF<sub>4</sub> dans des conditions riches en fluor, mesurée par spectroscopie de masse (Booth 1999), **b)** Mécanismes de création des espèces dans des conditions plasma riches en fluor (Booth et al. 1999).

### Des plasmas électronégatifs

K. Teii et al. ont comparé les compositions d'un plasma de CF<sub>4</sub> et de C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> et ont montré que les ions négatifs majoritaires sont F<sup>-</sup> et CF<sub>3</sub><sup>-</sup> en chimie CF<sub>4</sub> (Teii et al. 2000). Des ions plus lourds de type C<sub>x</sub>F<sub>y</sub><sup>-</sup> sont également présents mais ont des densités bien inférieures à F<sup>-</sup> et CF<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ces ions négatifs sont créés par attachement électronique avec les différents radicaux présents dans le plasma. Booth et al. ont aussi mesuré des densités de F<sup>-</sup> importantes dans des plasmas d'Ar/CF<sub>4</sub>, de l'ordre de 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>.

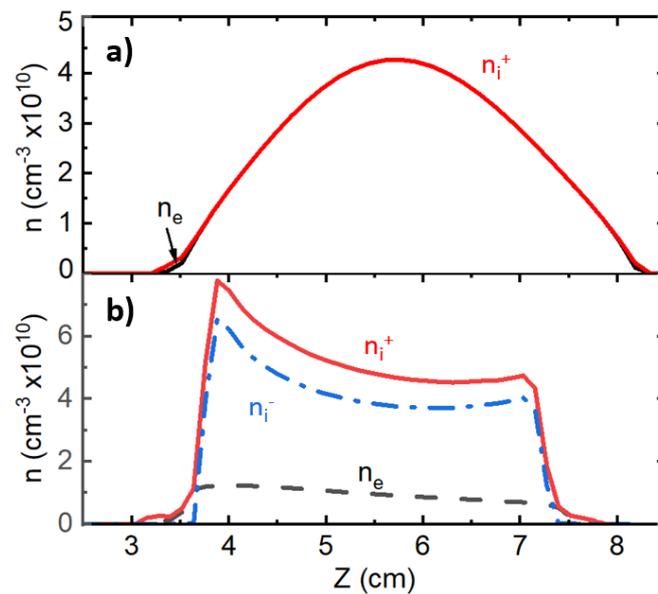
La présence d'ions négatifs F<sup>-</sup> et CF<sub>3</sub><sup>-</sup> en quantité non-négligeable dans le plasma rend ce dernier électronégatif. Un plasma électronégatif est caractérisé par son électronégativité  $\alpha$  et le ratio  $\gamma$  définis comme :

$$\alpha = \frac{n_i^-}{n_e}, \quad \gamma = \frac{T_e}{T_i^-}$$

Où  $n_i^-$  et  $T_i^-$  sont les densités et températures des ions négatifs,  $n_e$  et  $T_e$  les densités et températures électroniques.

Ce type de plasma a été étudié très tôt, comme le montre un papier de J. Spencer-Smith en 1935 dans lequel sont décrites des expériences réalisées dans une décharge DC avec un gaz iodé (Spencer-Smith, 1935a), (Spencer-Smith, 1935b). L'impact important des ions négatifs sur la caractéristique des sondes de Langmuir utilisées conduit à la modification de la théorie associée à ces sondes pour les plasmas électronégatifs. L'étude

des plasmas électronégatifs continue depuis cette époque grâce à leur importance en astrophysique et en microélectronique. Une synthèse assez complète de la théorie des plasmas électronégatifs est donnée dans un papier de R. N. Franklin ([Franklin 2002](#)). Il explique que ce qui différencie le plus le comportement d'un plasma électronégatif d'un plasma électropositif, c'est le rapport de masse entre les espèces chargées positivement et les espèces chargées négativement. Dans un plasma électronégatif, ce rapport est proche de 1, tandis que dans un plasma électropositif, la différence de masse importante entre ions positifs et électrons détermine la plupart des propriétés de ces plasmas. Dans ces derniers, les électrons sont assez légers pour suivre les variations du champ électrique RF instantané, ce qui permet aux électrons les plus énergétiques de traverser la gaine au moment où la tension de la gaine atteint sa valeur minimale (cf. figure [1.6](#)). Le flux d'électrons atteignant les parois étant modulé dans le temps, la densité électronique moyennée sur un cycle RF est donc non-nulle dans la gaine (figure [1.18](#)). Dans un plasma électronégatif, les ions négatifs, dont la densité est supérieure à la densité des électrons au cœur du plasma, sont trop lourds pour suivre les variations du champ et sont donc confinés au centre du plasma. La structure de la décharge est alors stratifiée, avec un cœur d'ions positifs et négatifs mais une pré-gaine contenant seulement des électrons et des ions positifs, comme on peut le voir dans la figure [1.18](#). La forme exacte des profils de densité dépend de la pression, comme le remarque R. N. Franklin ([Franklin 2002](#)), et comme nous l'observerons dans la section [4.4.3](#).

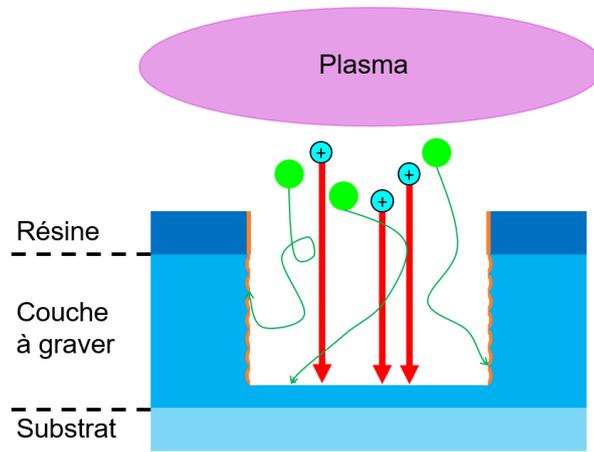


**Figure 1.18** - Différences de structure entre un plasma électropositif et un plasma électronégatif. Profils axiaux des densités des espèces chargées pour **a)** un plasma électropositif, ou **b)** un plasma électronégatif.

### 1.3.4 La gravure en chimie fluorocarbonée

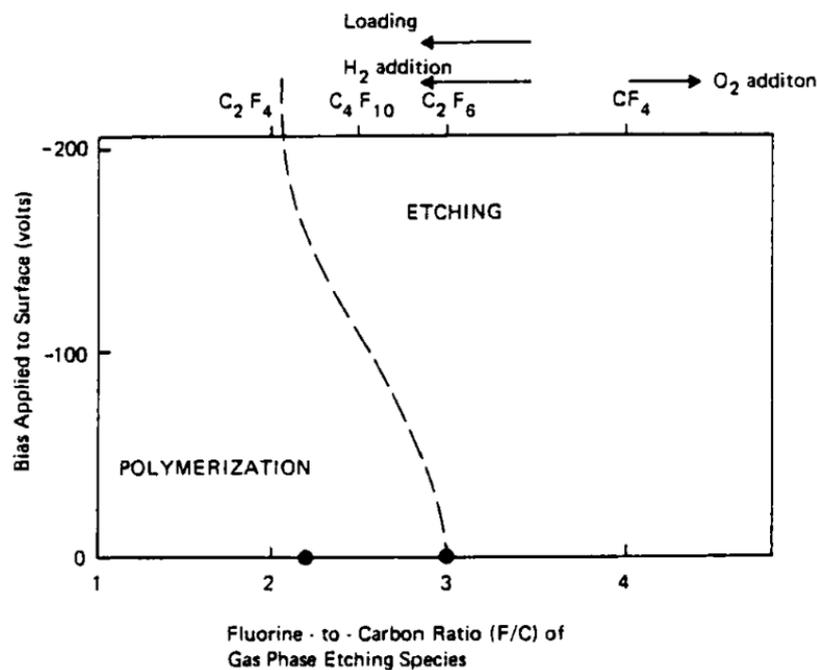
La gravure plasma en chimie fluorocarbonée est une gravure complexe, résultant de l'équilibre entre trois mécanismes : le bombardement ionique, la gravure chimique et la passivation. Comme le montre la représentation simplifiée de la figure [1.19](#), lors de cette gravure, les radicaux polymérisants de type  $CF_x$  se déposent sur toutes les surfaces, les protégeant ainsi de la gravure chimique par les autres radicaux (en particulier F) en formant une couche de passivation (couche orange). Les ions anisotropes bombardent les surfaces horizontales, enlevant la couche de passivation et permettant alors au fluor de venir attaquer chimiquement ces surfaces. Il en résulte une gravure rapide grâce à la synergie ion-neutre discutée dans la section [1.2.2](#), et anisotrope grâce à la formation de la couche de passivation qui protège les flancs du motif.

Les mécanismes généraux de la gravure du  $SiO_2$  et du Si en chimie fluorocarbonée sont assez bien compris, cette chimie ayant été amplement utilisée pour graver du  $SiO_2$  sélectivement par rapport au Si et au  $Si_3N_4$  ([Schaepekens et Oehrlein 2001](#)). La gravure a lieu à travers une couche de polymère qui se dépose à la surface de ces matériaux. Les ions incidents créent une couche mixte à l'interface entre le polymère et le matériau à graver (Si,  $SiO_2$ , etc.) dans laquelle se forment des produits volatils de type  $SiF_x$  qui dégagent ensuite dans le plasma ([Végh et al. 2005](#)).



**Figure 1.19** - Représentation schématique de la gravure en chimie fluorocarbonée. La couche de passivation (couche orange) déposée par les radicaux  $CF_x$  empêche les autres radicaux d'attaquer les flancs du motif.

L'épaisseur de la couche de polymère contrôle la vitesse de gravure. Cette épaisseur dépend notamment de la tension appliquée sur l'électrode et du ratio F/C (nombre d'atomes de fluor F sur nombre d'atomes de carbone C) dans le gaz utilisé pour la gravure, comme le montre la figure 1.20 (Coburn et Winters 1979a). Un ratio F/C élevé favorise la gravure, mais la diminution de la passivation des surfaces verticales entraîne une perte d'anisotropie. Un ratio F/C faible favorise un régime de dépôt avec une passivation forte, mais entraîne des problèmes d'arrêt de gravure dans des motifs ayant un rapport d'aspect élevé. Néanmoins, se placer dans un régime fortement polymérisant peut-être intéressant pour certaines applications pour lesquelles on veut changer les dimensions du motif durant la gravure. Par exemple, des plasmas fluorocarbonés à faible ratio F/C ont été utilisés avec succès pour diminuer la taille d'un via lors d'une étape d'ouverture d'un masque tri-couche (Huang et al. 2014), l'idée étant de tirer parti des propriétés polymérisantes du plasma afin de diminuer la dimension critique (CD) finale du via (CD shrink). Un dépôt de polymère similaire pourrait être à l'origine de la fermeture du gap entre les microlentilles dans le procédé développé chez STMicroelectronics (Ristoiu et al. 2020).



**Figure 1.20** - Représentation graphique de la limite entre les conditions de polymérisation et de gravure, influencée par le rapport fluor-carbone des espèces chimiquement réactives et la tension d'auto-polarisation appliquée (Coburn et Winters 1979a).

Sur silicium, la formation en surface d'une couche de polymère  $C_xF_y$  a également été prédite par des simulations de dynamique moléculaire (Végh et al. 2005). Plus en profondeur, comme on peut le voir sur la figure 1.21, une couche mixte de  $SiF_x$  apparaît. Matsui et al. ont montré que la couche de polymère est plus épaisse sur des substrats en Si et en  $Si_3N_4$  qu'en  $SiO_2$  dans un plasma de  $C_4F_8$  en utilisant des mesures XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Ceci entraîne une vitesse de gravure du  $SiO_2$  plus importante que celle du Si et du  $Si_3N_4$ , et explique donc la sélectivité de gravure élevée entre ces matériaux (Matsui et al. 2001).

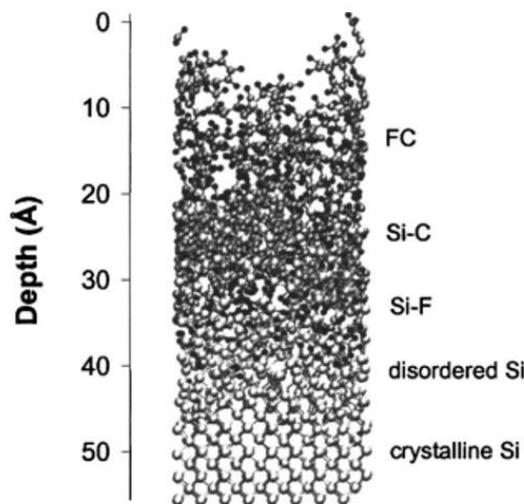


Figure 1.21 - Résultats de simulation de dynamique moléculaire montrant la gravure d'un substrat en silicium par un plasma fluorocarboné (Végh et al., 2005).

Les exemples précédents montrent que la composition du plasma - via le ratio F/C - a un impact important sur la gravure des matériaux car les mécanismes de surface mis en jeu sont différents. Bien que les mécanismes de gravure en plasmas fluorocarbonés soient bien compris pour des matériaux comme Si,  $Si_3N_4$  et  $SiO_2$ , ils ont été nettement moins étudiés pour d'autres matériaux tel que les résines organiques utilisées dans la fabrication des microlentilles. Ces résines ont en effet une composition plus complexe, avec dans notre cas environ 90 % de carbone (C), quelques pourcents d'oxygène (O) et des traces d'hydrogène (H) après le fluage du hard mask. Afin de mieux comprendre les interactions entre plasmas fluorocarbonés et résines organiques, l'approche numérique, associée à une vérification systématique des profils simulés avec des profils expérimentaux, a été choisie pour les raisons détaillées dans la prochaine partie.

## 1.4 La simulation comme support au développement de procédés

Développer et optimiser un procédé de gravure plasma est une tâche difficile pour deux raisons principales. La première est qu'avec les réacteurs actuels, chaque étape de gravure possède un nombre conséquent de conditions opératoires pouvant être modifiées pour améliorer le procédé (chimie, pression, puissance, débit, etc.), ce qui rend impossible une approche systématique consistant à tester l'impact individuel de chaque paramètre, et leurs combinaisons, sur le procédé. La deuxième difficulté provient d'un manque de connaissances sur les mécanismes se produisant dans le plasma et à la surface du substrat lors de la gravure, et la façon dont ces mécanismes interagissent. Par exemple, si pour un réacteur CCP avec une géométrie et une fréquence donnée, une formule reliant l'énergie des ions aux conditions opératoires pouvait être trouvée, il faudrait que cette formule reste valide pour l'ensemble des paramètres impactant le procédé sur la totalité de leur plage de variation.

Le recours à la simulation numérique peut aider à surmonter ces difficultés et assister le développement de nouveaux procédés. La simulation permet en effet de tester plus de conditions pour un moindre coût, tant financier qu'environnemental. De plus, les résultats des simulations peuvent être analysés pour mieux expliquer les mécanismes physico-chimiques intervenant lors de la gravure, et permettre de comprendre le lien entre les conditions plasma et le profil de gravure final.

### 1.4.1 Simulation de la phase gazeuse

Trois types de simulations sont utilisés pour modéliser la phase gazeuse des plasmas froids, dont nous donnons une brève description ci-dessous : les modèles cinétiques, les modèles fluides et les modèles hybrides (cf. figure 1.22).

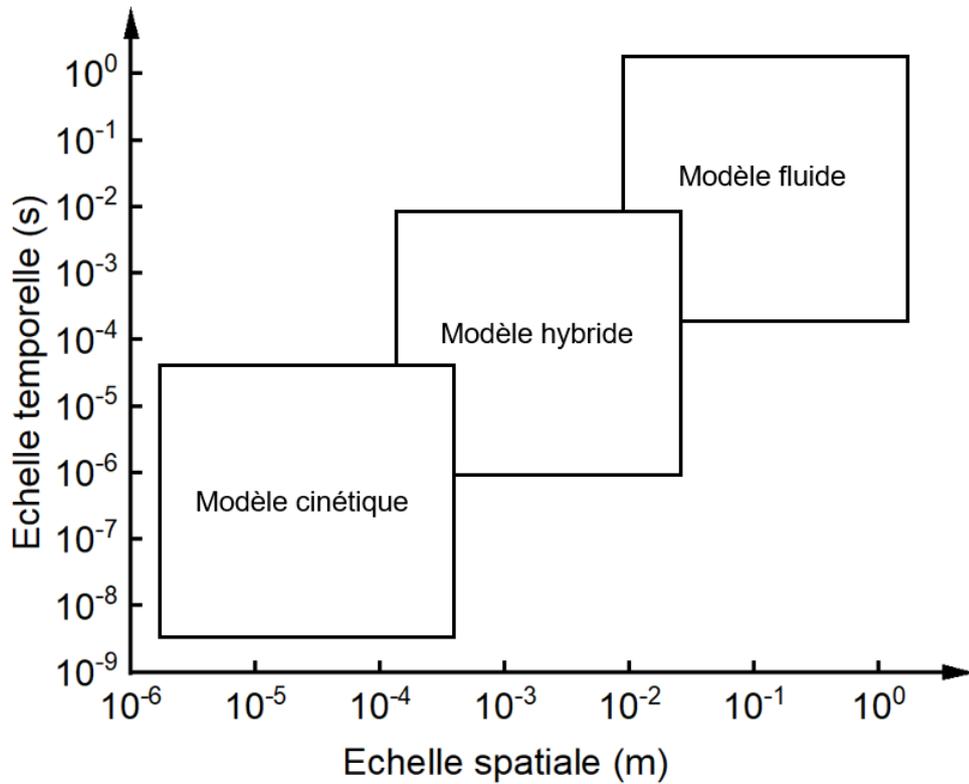


Figure 1.22 - Echelles de temps et d'espaces modélisables par les trois principaux types de modèle plasma.

#### Modèle cinétique

La description la plus fondamentale du plasma est la description cinétique, où la position des particules est connue dans l'espace des phases (espace de toutes les valeurs possibles des variables de position et de quantité de mouvement). Les modèles cinétiques visent à décrire l'état des particules du plasma, ainsi que les interactions des particules entre elles ou avec des champs électromagnétiques (extérieurs ou produits par les particules elles-mêmes). Il existe deux types d'approches : l'une basée sur le calcul de la fonction de distribution, et l'autre basée sur le suivi de particules individuelles (macroparticules). Dans le 1<sup>er</sup> cas, la fonction de distribution microscopique  $f$  en six dimensions (trois dimensions pour l'espace, trois dimensions pour la vitesse) contient toutes les informations sur l'état du plasma. En d'autres termes,  $f$  indique le nombre de particules par unité de volume ayant une certaine vitesse à un instant donné. L'évolution du plasma est généralement décrite par l'équation de Boltzmann, introduite par Ludwig Boltzmann en 1872 ([Boltzmann 1872](#)). Les modèles cinétiques visent à résoudre cette équation de manière précise. Les quantités macroscopiques telles que la densité, la vitesse, l'énergie et le transfert de chaleur peuvent être obtenues en intégrant la fonction de distribution dans l'espace des vitesses. Dans l'approche particulaire, les particules sont modélisées en tant que "macroparticules" ou "nuages de particules" et sont accélérées par des forces telles que la force de Lorentz. Les méthodes PIC (pour Particle-In-Cell) sont largement utilisées en physique des plasmas car elles permettent de calculer les trajectoires de particules chargées (ions) au sein de champs électromagnétiques auto-consistants, les forces étant calculées à partir des champs connus sur un maillage de l'espace. Cependant, les simulations cinétiques étant extrêmement coûteuses en termes de calcul, le nombre de macroparticules et la taille du plasma simulée sont généralement limités. Ces modèles sont donc peu adaptés aux géométries multi-dimensionnelles ou aux chimies complexes.

## Modèle fluide

Les modèles fluides permettent de décrire le comportement global du plasma dans un volume fini, en incluant l'interaction avec le champ extérieur et l'interface avec les gaines de charge d'espace et les parois. Contrairement aux modèles cinétiques, ils supposent qu'en un point de l'espace, une seule vitesse est définie pour chaque espèce. Ce type de modèle simplifié traite donc de quantités moyennées sur l'espace des vitesses, et donc nécessairement de grandeurs macroscopiques (densité, vitesse et énergie du fluide). Un inconvénient de cette approche est qu'elle suppose implicitement que le plasma est collisionnel, avec des distributions de particules maxwelliennes, ce qui, en pratique, est rarement vérifié. Néanmoins, elle est beaucoup moins coûteuse en termes de calcul que l'approche cinétique, ce qui permet de modéliser de vastes régions spatiales avec une bonne résolution. Les simulations fluides permettent notamment de décrire des plasmas réactifs complexes dans des géométries multi-dimensionnelles.

## Modèle hybride

La méthode hybride la plus courante, connue sous le nom d'hybride "Fluide-EEDF" ([Economou 2017](#)), est une description fluide de la décharge, à l'exception des propriétés de transport des électrons et des coefficients de réaction d'impact électronique. Ces derniers sont obtenus à partir du calcul de la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF). Cette dernière est calculée en résolvant l'équation de Boltzmann, ou en utilisant un algorithme de Monte Carlo. La partie fluide peut inclure les équations de continuité de masse, de quantité de mouvement et d'énergie des espèces, ainsi que l'équation de Poisson pour le champ électrique. La résolution de l'équation de Boltzmann ou le modèle Monte Carlo nécessitent en entrée les variations spatiales et temporelles du champ électrique, qui sont fournies par la simulation fluide. La simulation fluide fournit également le flux d'ions bombardant l'électrode, qui peut produire des électrons secondaires. Si nécessaire pour prendre en compte les collisions électron-électron lors du calcul de l'EEDF, le module fluide peut également fournir la densité électronique. La simulation globale alterne entre la partie fluide et la partie EEDF jusqu'à atteindre la convergence.

### 1.4.2 Simulation des interactions plasma – surface et de la gravure

Il existe différents modèles pour simuler les interactions plasma-surface. L'approche la plus fondamentale est l'approche quantique, qui propose de déterminer les propriétés d'un système multi-corps en résolvant l'équation de Schrödinger pour ce système (ab initio) ou en modélisant l'énergie potentielle d'interaction d'un tel système (DFT). Ces méthodes sont intéressantes car elles requièrent très peu d'hypothèses sur le système étudié ; elles sont néanmoins très coûteuses en temps de calcul (ab initio augmente en  $N^4$  où  $N$  est un paramètre arbitraire décrivant la taille du système) et sont donc limitées à des systèmes de taille nanoscopique comprenant quelques centaines d'atomes au maximum.

L'approche microscopique permet de simuler des échelles spatiales plus importantes (de l'ordre de quelques nm) et des systèmes contenant quelques milliers d'atomes, dans des simulations de dynamique moléculaire. Ces simulations permettent une compréhension fondamentale des processus de gravure mis en jeu à l'interface plasma-surface (cf. figure [1.21](#)), mais sont limitées par la taille des systèmes pouvant être simulés. En effet, ce type de simulation calcule le potentiel interatomique global (somme des potentiels d'interaction créés par chaque atome) et l'influence de ce potentiel sur chacune des particules du système à chaque itération. Le temps de calcul augmente donc rapidement avec le nombre de particules du système. De plus, ce type de modèle est difficile à mettre en œuvre pour des systèmes ayant des chimies complexes (ex : résines organiques et plasmas fluorocarbonés) car il requiert la connaissance de la structure chimique du système (cf. figure [1.21](#)) et des potentiels interatomiques relatifs aux espèces présentes.

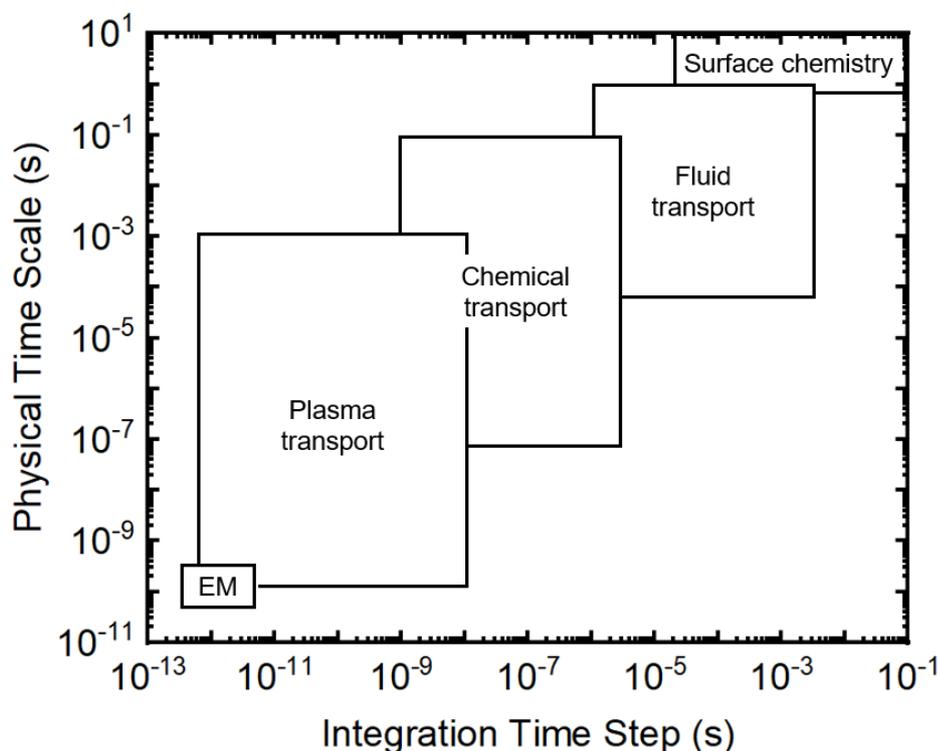
Finalement, l'approche mésoscopique est la plus adaptée pour simuler la gravure de motifs entiers. En effet, les simulations de type Monte Carlo phénoménologique décrites dans le chapitre 2 (cf. partie [2.3](#)) permettent de simuler les interactions plasma-surface sur des échelles spatiales de l'ordre de la centaine de nanomètres. Elles requièrent en revanche d'avantage d'hypothèses préalables que les modèles plus fondamentaux. En effet, l'utilisateur doit notamment fournir au modèle les espèces plasma et les espèces

solides présentes dans le système, ainsi qu'un set de réactions de surface qui associe une probabilité de réaction à chacun des couples espèce plasma / espèce solide définis dans la simulation.

## 1.5 Contexte et objectifs de la thèse

Utilisées dans la plupart des technologies de capteurs d'images, les microlentilles sont un élément essentiel permettant de maximiser la quantité de lumière focalisée au niveau de la cellule photosensible. Comme expliqué dans la section 1.3.1, ces microlentilles sont obtenues par gravure plasma en chimie  $\text{CF}_4$ , en transférant un motif en résine de forme semi-sphérique dans un matériau substrat, ici de la résine. Dans cette thèse, nous proposons de modéliser cette étape de gravure afin de mieux comprendre l'évolution du profil des microlentilles dans le plasma fluorocarboné. Notre objectif est de comprendre les mécanismes de transfert des motifs et d'étudier l'impact des conditions opératoires sur la gravure.

Pour simuler cette étape de gravure, nous utiliserons un code multi-échelle. La géométrie du réacteur plasma sera d'abord modélisée. Des simulations hybrides 2D seront réalisées pour étudier les caractéristiques du plasma de gravure et pour déterminer les flux et énergies des espèces réactives (ions, radicaux) impactant le substrat en fonction des conditions opératoires (chimie, puissance RF, pression, etc.). Ce travail sera réalisé à l'aide d'un code existant (HPEM, pour Hybrid Plasma Equipment Model) initialement développé à l'University of Michigan (USA), et apte à modéliser le transport et la cinétique des espèces au sein de plasmas réactifs basse pression complexes. Ces informations seront ensuite couplées à un module de chimie de surface (Monte Carlo) afin de modéliser l'évolution des profils de gravure au cours du temps. Pour cela, un nouveau set de réactions de surface modélisant les interactions entre un plasma de  $\text{CF}_4$  et une résine carbonée sera développé. Ce set sera testé pour différentes conditions de puissances et de pression et validé par comparaison directe avec des résultats expérimentaux (MEB, ellipsométrie, TOF-SIMS, etc.) obtenus dans les salles blanches de STMicroelectronics à Crolles.



**Figure 1.23** - Echelles de temps associées aux phénomènes physiques ayant lieu durant la gravure comparées aux échelles de discrétisation temporelle nécessaire pour simuler ces phénomènes [adapté à partir de (Kushner 2009)].

Cette approche multi-échelle est nécessaire car les phénomènes modélisés évoluent sur des échelles de temps et de longueur très différentes, comme le montre la figure 1.23 (ex. de la picoseconde pour les variations du champ électromagnétique (EM) à la dizaine de secondes pour la gravure). Dans un tel cas, différents

algorithmes sont nécessaires pour simuler la physique associée à chacune de ces échelles de temps et de longueur, comme nous le verrons dans la présentation du modèle utilisé dans cette thèse, dans le chapitre [2](#). Les différents diagnostics utilisés pour caractériser la gravure seront présentés dans le chapitre [3](#). Les résultats des simulations plasma (composition ionique et radicalaire, structure, etc.) seront discutés dans le chapitre [4](#) et seront comparés aux données issues de la littérature. Il était en effet impossible de faire des mesures directes des paramètres plasma dans les réacteurs industriels d'STMICROELECTRONICS. Nous examinerons ensuite les fonctions de distribution (flux, énergie, angle) des espèces (ions, radicaux) impactant le substrat dans le chapitre [5](#). Enfin, nous présenterons les résultats de nos simulations de gravure (profils, vitesse de gravure, composition des couches modifiées, etc.) dans le chapitre [6](#) et les comparerons à des mesures expérimentales.

# Chapitre 2

## Le code de simulation HPEM

L'objectif de cette thèse est d'implémenter un modèle de gravure 3D décrivant l'évolution du profil de microlentilles en résine dans un plasma CCP double fréquence en chimie  $CF_4$ . Le code de simulation utilisé durant cette thèse est l'Hybrid Plasma Equipment Model (HPEM), un code multi-échelles développé à l'université de Michigan par le Dr M. Kushner et son équipe depuis les années 90 ([Ventzek et al. 1994](#)), ([Kushner 2009](#)). Capable de modéliser le transport et la cinétique des espèces au sein de plasmas réactifs basse pression, HPEM est divisé en trois modules exécutés de manière séquentielle, qui représentent les trois échelles que l'on souhaite modéliser. Le premier module est le « module plasma », qui utilise un modèle hybride de type "Fluide-EEDF" pour simuler le réacteur et le plasma. Pour un réacteur CCP double fréquence, ce module est constitué de trois sous-modules : le Power Module (PM) qui gouverne les valeurs des tensions RF en fonction des puissances RF précisées par l'utilisateur, le Fluid Kinetic Module (FKM) qui gère la partie fluide du plasma et l'Electron Energy Transport Module (EETM) qui s'occupe de l'EEDF et des coefficients de transports électroniques (cf. partie [2.1](#)). Le second module est le Plasma Chemistry Monte Carlo Module (PCMCM). Ce module se base sur un code Monte Carlo utilisant les résultats du FKM pour simuler les fonctions de distribution en angle et en énergie des espèces impactant le substrat (cf. partie [2.2](#)). Enfin, le Monte Carlo Feature Profile Module (MCFPM) est un module de chimie de surface qui utilise un code Monte Carlo phénoménologique pour simuler les interactions plasma-matériau au niveau du substrat. Il se sert des résultats du FKM et du PCMCM pour donner en sortie l'évolution des profils de gravure d'un motif au cours du temps, comme nous le verrons dans la partie [2.3](#).

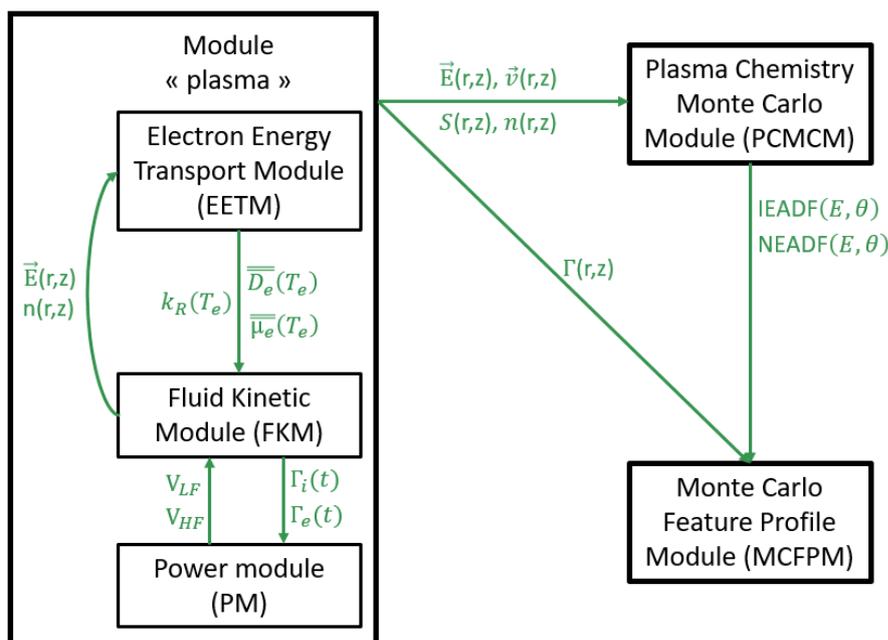


Figure 2.1 - Diagramme montrant les interactions entre les différents modules et sous-modules d'HPEM utilisés pour simuler la gravure de résines dans un plasma CCP double fréquence.

## 2.1 Simulation du plasma : Power Module (PM), Electron Energy Transport Module (EETM) et Fluid Kinetic Module (FKM)

Le premier module utilisé par HPEM est le « module plasma » qui utilise un modèle hybride de type "Fluide-EEDF". Pour un réacteur CCP double fréquence, il est constitué de trois sous-modules : le Power Module (PM) qui gouverne les valeurs des tensions RF en fonction des puissances RF précisées par l'utilisateur, le Fluid Kinetic Module (FKM) qui gère la partie fluide du plasma et l'Electron Energy Transport Module (EETM) qui calcule l'EEDF et les coefficients de transports électroniques (figure 2.1). Ce module prend comme paramètres d'entrée la géométrie du réacteur, les conditions opératoires (chimie du gaz, pression, puissances RF, etc.) et un set de réactions chimiques (en volume et en surface) qui régit les interactions entre les espèces présentes dans le plasma (cf. section 2.1.1 et 2.1.2) et avec les parois. La partie cinétique (EETM) résout l'équation d'énergie des électrons et l'équation de Boltzmann afin de calculer la fonction de distribution en énergie électronique (EEDF notée  $f_e$ ). Cette EEDF est ensuite utilisée dans la partie fluide pour mettre à jour les termes sources apparaissant dans les équations fluides. Ce sous-module fluide (FKM) résout ces équations (conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie) et l'équation de Poisson pour obtenir divers paramètres plasma tels que les densités et les températures des espèces ioniques et radicalaires, ou le champ électrique. Ces données sont ensuite utilisées par la partie cinétique (EETM) pour mettre à jour l'EEDF. A intervalles réguliers lors de l'exécution du FKM, les tensions RF appliquées à l'électrode alimentée sont également ajustées dans le sous-module PM pour que les puissances simulées se rapprochent des puissances cibles entrées par l'utilisateur. Les paramètres de sortie incluent un grand nombre de données permettant de décrire le plasma et le champ électrique.

Dans cette partie, nous présentons brièvement la géométrie du réacteur modélisé dans cette thèse puis nous décrivons en détail les équations utilisées dans le « module plasma » (sous-modules FKM, PM et EETM) et la manière dont elles sont résolues. Nous discutons ensuite de la chimie du plasma modélisé (espèces incluses et set réactionnel).

### 2.1.1 Géométrie du réacteur

La géométrie du réacteur étudié dans cette étude est basée sur le réacteur industriel CCP double fréquence utilisé chez STMicroelectronics pour la gravure des microlentilles en résine, dont un schéma simplifié est donné sur la figure 2.2.

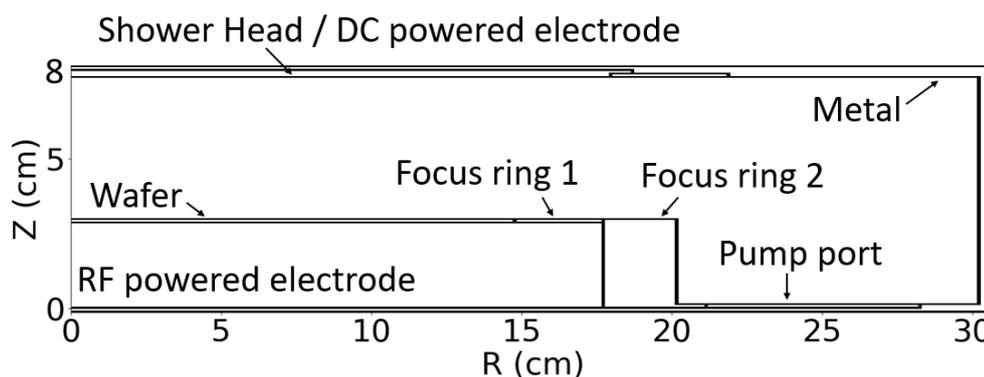


Figure 2.2 - Schéma du réacteur CCP utilisé dans cette étude.

Il s'agit d'un réacteur CCP double fréquence dont les deux fréquences (13.56 MHz et 40.68 MHz) sont appliquées sur l'électrode métallique en bas de la chambre. Un substrat diélectrique de 30 cm de diamètre repose sur cette électrode inférieure et est entouré d'un anneau en silicium ( $\epsilon/\epsilon_0 = 11.68$ ,  $\sigma = 4.3 \times 10^{-6} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) et d'un anneau de focalisation diélectrique ( $\epsilon/\epsilon_0 = 3.8$ ,  $\sigma = 10^{-7} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ). Le gaz  $CF_4$  est injecté en haut de la chambre, à travers un disque perforé en silicium de 36.5 cm de diamètre entouré d'un anneau de focalisation diélectrique ( $\epsilon/\epsilon_0 = 3,8$ ), et est évacué par pompage annulaire en bas du réacteur. Les autres

surfaces sont des métaux reliés à la terre. Le réacteur est cylindrique et a une hauteur de 8 cm et un rayon de 30 cm. Cette géométrie signifie qu'il y a une symétrie de révolution autour de l'axe z. On peut donc se limiter à la simulation d'une 'demi-tranche' de réacteur en 2D, comme on peut le voir sur la figure 2.2, où le centre du substrat est situé à R = 0 cm. L'espace entre l'électrode alimentée et le disque perforé est de 5 cm. Le substrat et l'électrode sont maintenus en dessous de 20 °C tandis que les autres surfaces sont chauffées au-dessus de 100 °C. Une tension DC peut être appliquée en haut de la chambre, mais nous avons choisi de ne pas utiliser cette tension DC dans cette étude. Les conséquences de ce choix seront discutées dans la partie « Perspectives » de notre conclusion (cf. partie 7.2).

## 2.1.2 Equations du modèle hybride

Avant de démarrer la simulation, l'utilisateur précise en paramètres d'entrée, en plus des conditions opératoires (puissances RF, pression, etc.), les densités initiales des espèces plasma (ions et neutres), ainsi qu'une température électronique et une température du gaz initiales. Ces valeurs sont ensuite utilisées et mises à jour par les équations présentées dans cette section. Dans la suite du texte, les termes vectoriels sont notés en gras.

### Module EETM : Calcul des coefficients de transport électronique

Le sous-module EETM utilise le champ électrique  $\mathbf{E}$  et la densité totale du plasma  $n$  (somme des densités de toutes les espèces) pour calculer les coefficients de transport et de réactions électroniques. La résolution de l'équation de Boltzmann (équation 2.1) pour différentes valeurs de  $E/n$  permet de créer un tableau de correspondance entre la valeur de la température électronique et les coefficients calculés.

$$\frac{\partial f_e}{\partial t} + \mathbf{v}_e \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_e - \frac{e\mathbf{E}}{m_e} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_e = \left( \frac{\delta f_e}{\delta t} \right)_{collisions} \quad (2.1)$$

Où  $f_e = f_e(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  est la fonction de distribution électronique,  $\mathbf{v}_e$  la vitesse électronique,  $\nabla_{\mathbf{r}}$  est le gradient de position,  $e$  est la charge élémentaire,  $\mathbf{E}$  est le champ électrique total,  $\nabla_{\mathbf{v}}$  est le gradient de vitesse, et  $\left( \frac{\delta f_e}{\delta t} \right)_{collisions}$  représente l'effet des collisions.

En pratique, l'utilisateur donne en paramètres d'entrée les valeurs de  $E/n$  pour lesquelles il veut résoudre l'équation de Boltzmann (24 valeurs par défaut). Le module EETM calcule ensuite la fonction de distribution en énergie électronique (EEDF notée  $f_e$ ) pour chacune des valeurs de  $E/n$  données, en résolvant l'équation de Boltzmann. Pour chaque EEDF, l'EETM va calculer l'énergie moyenne  $\langle \epsilon_e \rangle$  et la température électronique  $T_e$  correspondante ( $T_e = \frac{2}{3} \langle \epsilon_e \rangle$ ), la mobilité électronique  $\mu_e$ , le coefficient de diffusion électronique  $D_e$  et les coefficients de réaction associés aux réactions électroniques  $k_{e,R}$ . Ces coefficients sont calculés en utilisant la fonction de distribution électronique,  $f_e$ , et la section efficace de collision spécifique à la réaction,  $\sigma_R$ , en utilisant la formule :

$$k_{e,R} = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^{+\infty} \epsilon_e^{\frac{1}{2}} \sigma_R(\epsilon_e) f_e(\epsilon_e) d\epsilon \quad (2.2)$$

Où  $e$  et  $m_e$  sont respectivement la charge et la masse électronique. La valeur de la section efficace  $\sigma_R$  pour une énergie et une réaction e-M données est stockée dans le code source d'HPM. Toutes ces grandeurs sont ensuite regroupées dans un tableau faisant correspondre chaque température électronique avec les coefficients de transport et de réaction électroniques qui lui sont associés. Un extrait de ce tableau est donné dans le tableau 2.1.

Tableau 2.I, Extrait d'un tableau de correspondance entre la température électronique et les coefficients électroniques, généré par l'EETM

$T_e$ (eV)	$\mu_e$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D_e$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_{e,1}$ (cm <sup>-3</sup> . s <sup>-1</sup> )	...	$k_{e,31}$ (cm <sup>-3</sup> . s <sup>-1</sup> )
<b>0.019</b>	55.04	2.831	1.862E-42	...	1.499E-43
<b>0.023</b>	97.23	5.338	8.007E-30	...	1.983E-31
...	...	...	...	...	...
<b>9.52</b>	234.3	2779	1.169E-09	...	8.944E-12
<b>10.71</b>	238.8	2563	1.338E-09	...	1.242E-11

Il suffit donc de connaître  $T_e(r, z)$  à une position  $(r, z)$  donnée du réacteur pour connaître les valeurs de tous les coefficients stockés dans le tableau 2.I à cette même position. Dans le module EETM, ces valeurs de  $T_e(r, z)$  sont calculées en utilisant l'équation d'énergie des électrons :

$$\frac{\partial(\frac{3}{2}n_e k_b T_e)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\frac{5}{2}\Gamma_e k_B T_e - \bar{\kappa} \cdot \nabla T_e) + P - L \quad (2.3)$$

Où  $T_e = T_e(r, z)$  est la température électronique dans le réacteur, et  $n_e$  et  $\Gamma_e$  sont la densité et le flux électronique respectivement.  $L$  représente les pertes d'énergie dues aux collisions,  $P$  le chauffage collisionnel par effet Joule ( $P = q_e \Gamma_e \cdot E$ ) et  $\bar{\kappa} \cdot \nabla T_e$  le flux thermique où  $\bar{\kappa}$  est le tenseur de conductivité thermique.

Ce système est avantageux car les autres modules ayant besoin des coefficients électroniques (notamment le FKM) peuvent utiliser la température électronique  $T_e(r, z)$  [cf. figure 2.3] et le tableau de correspondance calculé par l'EETM pour trouver les valeurs des coefficients à une position donnée, sans avoir à les recalculer à chaque fois.

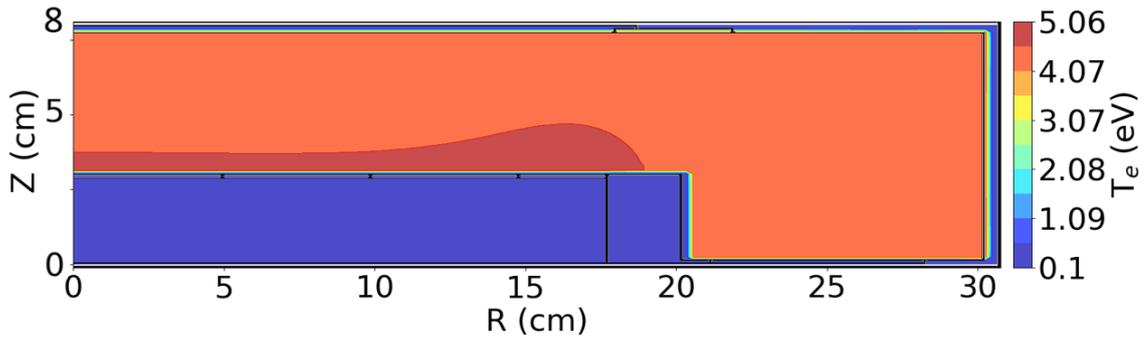


Figure 2.3 - Exemple de paramètre de sortie du module plasma. Température électronique dans le réacteur à l'état stationnaire  $T_e(r, z)$ . (CF<sub>4</sub>, 250 sccm, p=30 mTorr, P<sub>LF</sub>=500 W, P<sub>HF</sub>=1000 W)

### Module FKM : Equations fluides et équation de Poisson

Dans le module FKM, les équations de continuité (conservation de la masse), de conservation de la quantité de mouvement et de conservation de l'énergie sont résolues séparément pour toutes les espèces non électroniques (neutres et ions). Le couplage entre ces fluides se fait par échange collisionnel pour la quantité de mouvement et l'énergie. Pour les électrons, seules les équations de continuité et d'énergie sont résolues, et le flux électronique est calculé en utilisant une approximation de dérive-diffusion.

L'équation de continuité pour une espèce  $i$  est donnée par :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_i + S_i \quad (2.4)$$

Où  $n_i$ ,  $\mathbf{\Gamma}_i$  et  $S_i$  représentent respectivement la densité, le flux et les termes sources (taux de création net en  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) de l'espèce  $i$ . Les termes sources  $S_i$  sont calculés en utilisant l'équation :

$$S_i = \sum_{p,q} k_{p,q} n_p n_q \quad (2.5)$$

Où  $k_{p,q}$ ,  $n_p$  et  $n_q$  représentent respectivement le coefficient de réaction entre les espèces  $p$  et  $q$ , la densité de l'espèce  $p$  et la densité de l'espèce  $q$ . Les coefficients de réactions  $k_{p,q}$  sont calculés de manière différente pour les réactions entre un électron et une espèce lourde (réactions e-M) et les réactions entre deux espèces lourdes (réactions M-M). Pour les réactions M-M, le coefficient de réaction est donné par une formulation d'Arrhenius :

$$k_{m,R} = A \left( \frac{T}{298} \right)^n e^{E_a/T} \quad (2.6)$$

Où le facteur pré-exponentiel  $A$ , l'exposant  $n$  et l'énergie d'activation  $E_a$  sont des coefficients spécifiques à chaque réaction, précisés dans le set de réactions du tableau [2.III](#). Pour les réactions électroniques e-M, les coefficients de réaction  $k_{e,R}$  sont calculés dans le module EETM car ils dépendent de la fonction de distribution en énergie des électrons (cf. équation [2.2](#)).

L'énergie d'une espèce  $i$   $\epsilon_i$  (hors électrons) est calculée en utilisant l'équation de conservation suivante :

$$\frac{\partial n_i \epsilon_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (n_i \mathbf{v}_i \epsilon_i) - p_i \nabla \cdot \mathbf{v}_i - \nabla \cdot \bar{k} \nabla T_i - \sum_{r,j} k_{rij} n_i n_j \epsilon_i + \sum_{r,j,l} k_{rjl} n_j n_l \Delta \epsilon_{rjl} + q_i \mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{E} - \mu_i \nabla \cdot \nabla \mathbf{v}_i \quad (2.7)$$

Où  $\mathbf{v}_i$ ,  $p_i$ ,  $T_i$  et  $q_i$  sont respectivement la vitesse, la pression partielle, la température et la charge de l'espèce  $i$ ,  $\bar{k}$  est le tenseur de conductivité thermique et  $\mu_i$  la viscosité de l'espèce  $i$ .  $\mathbf{E}$  représente le champ électrique total. Le terme  $-p_i \nabla \cdot \mathbf{v}_i$  est un terme de travail réversible dû à l'expansion et à la compression du gaz et le terme  $-\bar{k} \nabla T_i$  représente le flux de chaleur défini par la loi de Fourier. Les deux termes contenant des sommes correspondent respectivement aux énergies perdues et gagnées lors de la destruction ou de la création de l'espèce  $i$  par réaction avec d'autres espèces dans le plasma. Ces termes sont nécessaires car HPEM résout une équation d'énergie pour chaque espèce du plasma. Par conséquent, si une particule de l'espèce  $i$  est consommée par une réaction, l'énergie associée à cette particule est perdue pour l'espèce  $i$  (mais gagnée par les produits de la réaction). L'énergie associée à cette espèce doit donc décroître, ce qui est pris en compte par le terme  $-\sum_{r,j} k_{rij} n_i n_j \epsilon_i$ . Ce terme représente la perte d'énergie par unité de volume et de temps due aux réactions consommant l'espèce  $i$ . Au contraire, si une particule de l'espèce  $i$  est créée par une réaction, l'énergie associée à cette nouvelle particule doit être ajoutée à l'énergie de l'espèce  $i$  par le terme  $+\sum_{r,j,l} k_{rjl} n_j n_l \Delta \epsilon_{rjl}$ . Ce terme représente le gain d'énergie par unité de volume et de temps due aux réactions produisant l'espèce  $i$ . Les coefficients de réaction  $k_{rij}$  et  $k_{rjl}$  sont calculés en utilisant les formules [2.6](#) ou [2.2](#) selon le type de réactions. Le terme  $q_i \mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{E}$  représente le gain d'énergie dû au champ électrique et le terme  $-\mu_i \nabla \cdot \nabla \mathbf{v}_i$  la perte d'énergie due à la viscosité  $\mu_i$ .

La température d'une espèce  $i$ ,  $T_i$ , peut être calculée avec  $\epsilon_i = \frac{3}{2} k_B T_i$ .

Pour les espèces ioniques et radicalaires, le flux d'une espèce  $i$ ,  $\mathbf{\Gamma}_i$ , est calculé en utilisant l'équation de conservation de l'impulsion :

$$\frac{\partial \mathbf{\Gamma}_i}{\partial t} = \frac{\partial n_i \mathbf{v}_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (n_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) + \frac{q_i}{m_i} n_i (\mathbf{E}) - \frac{1}{m_i} \nabla (k_b n_i T_i) - \nabla \cdot \mu_i$$

$$-\sum_j \frac{m_j}{m_i+m_j} n_i n_j (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) v_{ij} + S_{mi} \quad (2.8)$$

Où  $-\frac{1}{m_i} \nabla(k_b n_i T_i)$  est le gradient de pression,  $\mu_i$  la viscosité de l'espèce  $i$  et  $k_b$  la constante de Boltzmann. Le terme  $-\sum_j \frac{m_j}{m_i+m_j} n_i n_j (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) v_{ij}$  capture les changements de flux dus aux collisions inélastiques et le terme  $S_{mi}$  représente les modifications du flux causées par la perte ou la création de l'espèce  $i$ .

Contrairement aux espèces lourdes, le flux d'électrons  $\Gamma_e$  est calculé en utilisant une approximation de dérive-diffusion valide pour des fréquences RF inférieures à quelques dizaines de MHz :

$$\Gamma_e = \mu_e n_e \mathbf{E} - D_e \nabla n_e \quad (2.9)$$

Où  $\mu_e$  et  $D_e$  représentent la mobilité et la diffusivité électronique. Ils sont calculés en utilisant :

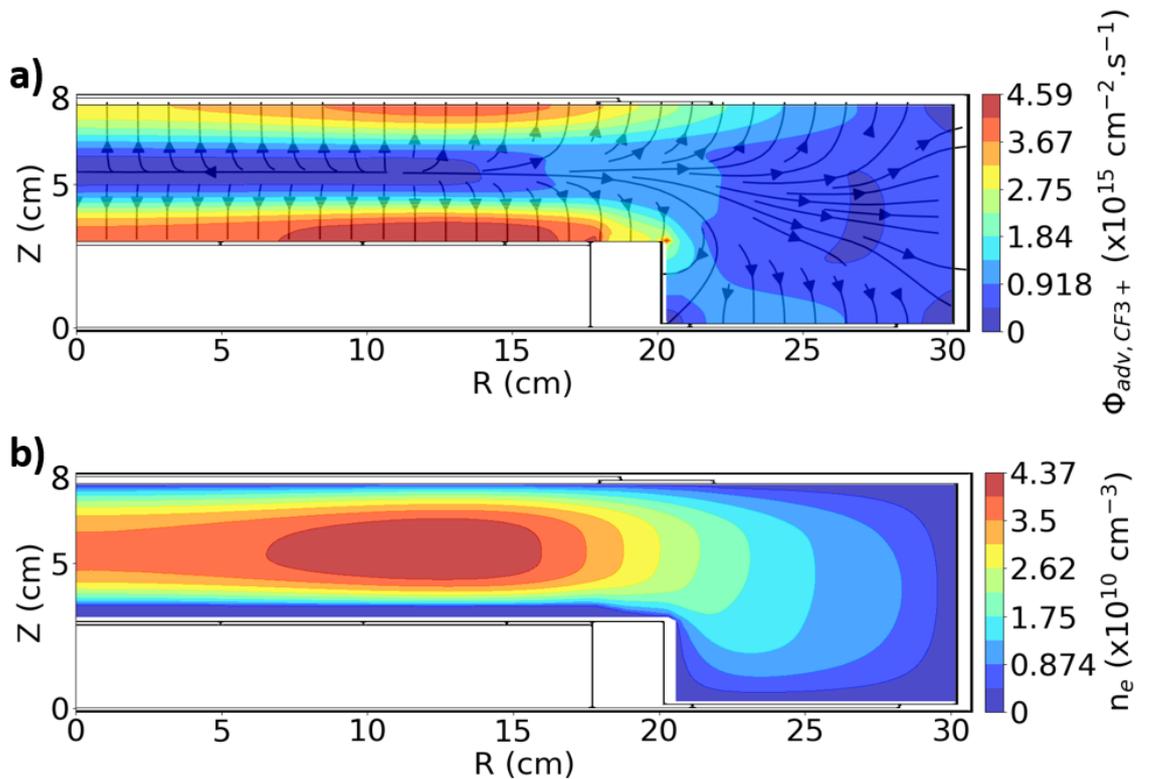
$$\mu_e = \frac{e}{m_e \nu_e}, \quad D_e = \frac{k_B T_e}{m_e \nu_e} \quad (2.10)$$

Avec  $\nu_e$  la fréquence de collision de transfert de quantité de mouvement électronique.

Pour calculer le potentiel électrique, dont on déduit ensuite le champ électrique dans le réacteur, l'équation de Poisson est utilisée :

$$\nabla \mathbf{E} = -\nabla^2 \Phi = \frac{e(n_i^+ - n_e - n_i^-)}{\epsilon_0} \quad (2.11)$$

Où  $\Phi$  est le potentiel électrique total,  $n_i^+$ ,  $n_e$  et  $n_i^-$  les densités respectives des ions positifs, des électrons et des ions négatifs, et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.



**Figure 2.4** - Exemple de paramètres de sortie du module plasma. **a)** Flux advectif de  $\text{CF}_3^+$  dans le réacteur à l'état stationnaire, **b)** Densité électronique dans le réacteur à l'état stationnaire. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W)

La résolution de ces équations permet d'obtenir en sortie du module les valeurs des densités, températures, vitesses et flux des espèces dans le réacteur à l'état stationnaire, ainsi que les valeurs du potentiel et du champ électrique résolues dans l'espace et le temps (cf. figure 2.4 pour exemples). D'autres paramètres sont aussi calculés par ce module, comme les puissances déposées sur l'électrode alimentée, la fréquence de collision électron-neutre moyenne, les termes sources de chaque espèce, etc.

## Module PM : Calcul et ajustement des tensions $V_{LF}$ et $V_{HF}$

Lors de la résolution de l'équation de Poisson (équation 2.11) par la méthode de sur-relaxation successive (SOR), les conditions aux limites spatiales sont un potentiel nul sur toutes les surfaces, sauf au niveau du substrat qui est placé au-dessus de l'électrode alimentée. Au niveau du substrat, la tension limite est :

$$V_{subs}(t) = V_{LF} \sin(2\pi Lf t + \phi_{v,LF}) + V_{HF} \sin(2\pi HF t + \phi_{v,HF}) + V_{bias} \quad (2.12)$$

Elle correspond à la somme des tensions oscillantes créées par la basse fréquence (LF) - notée  $V_{LF}(t)$  - et par la haute fréquence (HF) - notée  $V_{HF}(t)$  - d'amplitudes respectives  $V_{LF}$  et  $V_{HF}$ , et de la tension d'auto-polarisation  $V_{bias}$ . Dans HPEM, l'utilisateur peut choisir de fixer directement les tensions  $V_{LF}$  et  $V_{HF}$ , ou de fixer les puissances associées  $P_{LF}$  et  $P_{HF}$ . Dans ce dernier cas, après la simulation d'un certain nombre de cycles RF associés à la basse fréquence (15 dans notre cas), les tensions  $V_{LF}$  et  $V_{HF}$  sont ajustées dans le module PM pour que les puissances simulées moyennes correspondantes ( $\langle P_{LF}(t) \rangle$  et  $\langle P_{HF}(t) \rangle$ ) convergent vers  $P_{LF}$  et  $P_{HF}$ .  $P_{LF}(t)$  et  $P_{HF}(t)$  sont calculées en utilisant :

$$P_f(t) = V_f(t) \times I_{s,f}(t) \quad (2.13)$$

Où  $f = LF$  ou  $HF$  et  $I_{s,f}(t)$  est le courant électrique sur le substrat associé à LF ou HF. Le FKM permet uniquement de calculer le courant total sur le substrat  $I_{subs}(t)$  en utilisant les flux d'espèces chargés impactant celui-ci. Ce courant est donc décomposé en séries de Fourier pour isoler les courants associés à la basse et à la haute fréquence  $I_{s,LF}(t) = I_{s,LF} \cos(2\pi Lf t + \phi_{i,LF})^a$  et  $I_{s,HF}(t) = I_{s,HF} \cos(2\pi HF t + \phi_{i,HF})$ . On obtient alors :

$$P_f(t) = V_f \sin(2\pi f t + \phi_{v,f}) \times I_{s,f} \cos(2\pi f t + \phi_{i,f}) \quad (2.14)$$

Si la puissance simulée moyenne  $\langle P_f(t) \rangle$  est inférieure à la puissance cible  $P_f$ , l'amplitude de la tension correspondante<sup>b</sup> est augmentée, sinon elle est diminuée. Ces étapes sont répétées à intervalles réguliers<sup>c</sup> lors de la résolution des équations du module plasma, jusqu'à ce que la différence relative entre  $\langle P_f(t) \rangle$  et  $P_f$  soit inférieure à 1 %.

## Résolution numérique

D'un point de vue numérique, la modélisation d'une telle décharge repose sur un ensemble d'équations différentielles partielles non-linéaires et fortement couplées. En pratique, la résolution d'un tel système peut causer des problèmes de convergence et demander des temps de calcul importants. Nous expliquons ci-dessous quelques éléments concernant la procédure numérique utilisée dans le code HPEM.

Plus de détails sur les méthodes numériques utilisées pour résoudre ces équations peuvent être trouvés dans l'article ci-après ([Kushner 2009](#)). En pratique, le volume plasma est discrétisé sur un maillage rectangulaire contenant des mailles de quelques dixièmes de cm de côté<sup>d</sup>. Les paramètres plasma (densité, vitesse, température des espèces) et le potentiel électrique sont calculés aux sommets du maillage (points verts

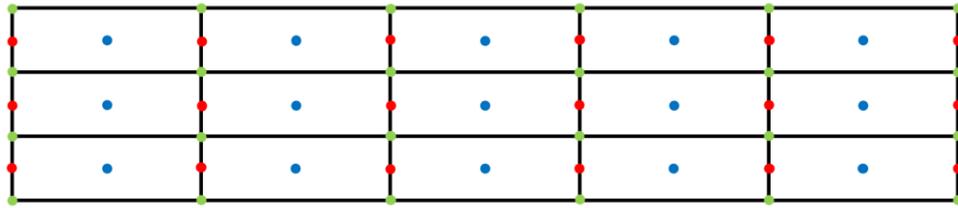
<sup>a</sup> Fonction cos car on prend la partie réelle du coefficient de Fourier complexe lors du calcul des courants.

<sup>b</sup>  $V_{LF}$  ou  $V_{HF}$

<sup>c</sup> Tous les 15 cycles RF associés à la basse fréquence.

<sup>d</sup> Dans nos simulations, les mailles ont des dimensions de  $\Delta r = 0.25$  cm et  $\Delta z = 0.125$  cm.

sur la figure 2.5), le champ magnétique (si non nul) est calculé au centre des mailles (points bleus) et le calcul du champ électrique est décalé d'une demi-maille dans la direction radiale par rapport au champ magnétique (points rouges).



**Figure 2.5** - Maillage utilisé dans la résolution des équations du module plasma. Les densités et le potentiel électrique sont calculés aux sommets du maillage (points verts), le champ magnétique au centre des mailles (points bleus) et le champ électrique est décalé d'une demi-maille dans la direction radiale par rapport au champ magnétique (points rouges).

Pour chaque cycle RF associé à la haute fréquence (cycle HF), les équations du FKM sont résolues un certain nombre de fois, noté RFFAC. L'intervalle de temps entre chaque solution du FKM est donc de :

$$\Delta t = \frac{1}{HF \times RFFAC} \quad (2.15)$$

Dans notre cas, RFFAC = 250, ce qui signifie que les équations du FKM sont résolues 250 fois pour chaque cycle RF associé à la haute fréquence, ce qui donne  $\Delta t \approx 9.83 \times 10^{-11}$  s.

En pratique, l'EEDF est calculée une première fois par le module EETM, puis est maintenue fixe pendant un certain nombre de résolutions des équations fluides et de l'équation de Poisson par le FKM. Lors de la résolution de ces équations, si le champ électrique évolue de manière significative, le module EETM recalcule l'EEDF, la température électronique et les coefficients du tableau 2.1. Les nouveaux coefficients sont ensuite utilisés dans le FKM et la résolution des équations se poursuit. Après avoir simulé un certain nombre de cycles RF associés à la basse fréquence<sup>e</sup> (cycles LF), le module PM est appelé pour mettre à jour les amplitudes des tensions appliquées.

La résolution des équations du FKM continue jusqu'à ce que les valeurs moyennées sur un cycle LF de l'ensemble des paramètres calculés se stabilisent, typiquement après quelques centaines de cycles LF. La simulation est alors considérée comme « convergée » et les paramètres calculés dans ce module sont enregistrés pour être utilisés dans le prochain module PCMCM. Les paramètres calculés en sortie de ce module sont soit moyennés sur un cycle RF, mais résolus spatialement dans la chambre du réacteur (densité, température, flux, etc.), soit résolus temporellement et spatialement (champ et potentiel électrique). Dans ces cas, la résolution spatiale est la même que pour le maillage de la figure 2.5, et la résolution temporelle est de quelques centaines de points par cycle HF<sup>f</sup>.

Le temps de calcul pour une simulation donnée dépend peu des conditions plasma. Durant cette thèse, les simulations ont été lancées sur 2 serveurs de calcul : le premier serveur contient 4 cœurs (8 processeurs) et 128 Gb de RAM et peut faire tourner environ 5 simulations simultanément avant que le temps de calcul n'augmente significativement, à cause de son nombre de cœurs réduit. Le deuxième serveur contient 10 cœurs (20 processeurs) et 16 Gb de RAM et peut faire tourner environ 20 simulations simultanément ; il est limité par la capacité de sa mémoire vive. Sur ces machines, une simulation du module plasma dure environ 2 jours et 12 heures.

<sup>e</sup> Tous les 15 cycles LF dans notre cas.

<sup>f</sup> Dans nos simulations, la résolution spatiale est donc de  $\Delta r = 0.25$  cm et  $\Delta z = 0.125$  cm et la résolution temporelle de 250 points par cycle LF, soit  $\frac{1}{40.68 \times 10^6 \times 250} \approx 9.83 \times 10^{-11}$  s.

### 2.1.3 Chimie du plasma et set réactionnel

La chimie considérée est celle d'un plasma de CF<sub>4</sub> pur. Plusieurs set de réactions existent dans la littérature pour les plasmas de CF<sub>4</sub> ([Proshina et al. 2017](#)), ([Mantzaris et al. 1995](#)), ([Plumb et Ryan 1986](#)), ([Zhao et al. 2012](#)), ([Zhang et al. 2012](#)). Dans notre étude, les 14 espèces incluses dans le set réactionnel et suivies dans la simulation sont présentées dans le tableau 2.II. On distingue les espèces issues de la dissociation du CF<sub>4</sub> (CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CF, F<sub>2</sub>, F), les ions positifs associés à ces espèces (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, F<sub>2</sub><sup>+</sup>, F<sup>+</sup>), les ions négatifs F<sup>-</sup> et CF<sub>3</sub><sup>-</sup>, et les électrons. Nous avons fait le choix de ne pas inclure d'espèce moléculaires intermédiaires de type C<sub>2</sub>F<sub>y</sub> (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, etc.) et leurs ions associés car dans les conditions de notre étude, nous sommes dans un plasma riche en fluor qui ne contient donc pas ces espèces (cf. section 1.3.3). Pour confirmer ce choix, nous avons effectué une étude dans laquelle nous avons inclus ces espèces C<sub>2</sub>F<sub>y</sub> et avons constaté qu'elles n'avaient pas un effet important sur la composition du plasma (cf. section 4.2.2).

**Tableau 2.II, Espèces massives incluses dans la simulation**

<b>Gaz injecté</b>	CF <sub>4</sub>
<b>Radicaux</b>	CF <sub>3</sub> , CF <sub>2</sub> , CF, F, F <sub>2</sub>
<b>Ions positifs</b>	CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CF <sup>+</sup> , F <sub>2</sub> <sup>+</sup> , F <sup>+</sup>
<b>Ions négatifs</b>	CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>

Divers mécanismes sont liés à la création et à la destruction des espèces réactives composant le plasma de CF<sub>4</sub> : des réactions en volume dans la phase gazeuse et des réactions de surface sur les parois du réacteur et le substrat.

#### Réactions en volume

Les réactions volumiques prises en compte dans le modèle sont répertoriées dans les tableaux 2.III et 2.IV. Adapté du set utilisé par Zhao et al. ([Zhao et al. 2012](#)) pour un plasma de pur CF<sub>4</sub>, ce set de réactions ne montre que les réactions influant sur les densités des espèces plasma présentes dans la simulation. Des réactions d'excitation électronique et de transfert de quantité de mouvement entre les électrons et les espèces massives sont incluses dans la résolution de l'équation de Boltzmann, mais seules les densités des espèces à l'état fondamental sont suivies dans notre simulation.

**Tableau 2.III, Réactions électroniques (e-M) incluses dans la simulation**

n°	Réaction	Energie de seuil (eV)	Référence pour la section efficace
	<i>Dissociation</i>		
R1	$e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F} + e$	12	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R2	$e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F} + \text{F} + e$	14	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R3	$e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF} + \text{F} + \text{F}_2 + e$	18	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R4	$e + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F} + e$	7.7	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R5	$e + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF} + \text{F} + e$	8.7	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R6	$e + \text{F}_2 \rightarrow \text{F} + \text{F} + e$	3.16	<a href="#">(Hayashi et Nimura 1983)</a>
	<i>Ionisation</i>		
R7	$e + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_3^+ + e + e$	8.9	<a href="#">(Tarnovsky et al. 1993)</a>
R8	$e + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_2^+ + e + e$	11	<a href="#">(Tarnovsky et al. 1993)</a>
R9	$e + \text{CF} \rightarrow \text{CF}^+ + e + e$	10.38	<a href="#">(Tarnovsky et al. 1993)</a>
R10	$e + \text{F}_2 \rightarrow \text{F}_2^+ + e + e$	15.69	<a href="#">(Hayashi et Nimura 1983)</a>
R11	$e + \text{F} \rightarrow \text{F}^+ + e + e$	17.42	<a href="#">(Zhang et Kushner 2000)</a>

	<i>Recombinaison</i>		
R12	$e + F^+ \rightarrow F$	0	<a href="#">(Zhang et Kushner 2000)</a>
	<i>Ionisation dissociative</i>		
R13	$e + CF_4 \rightarrow CF_3 + F^+ + e + e$	30	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R14	$e + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F + e + e$	16.25	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R15	$e + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F + e + e + e$	35	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R16	$e + CF_4 \rightarrow CF_2^+ + F + F + e + e$	20	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R17	$e + CF_4 \rightarrow CF^+ + F + F_2 + e + e$	25	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R18	$e + CF_3 \rightarrow CF_2^+ + F + e + e$	17	<a href="#">(Tarnovsky et al. 1993)</a>
R19	$e + CF_3 \rightarrow CF^+ + F + F + e + e$	20	<a href="#">(Tarnovsky et al. 1993)</a>
R20	$e + CF_3 \rightarrow F^+ + CF_2 + e + e$	20	<a href="#">(Tarnovsky et al. 1993)</a>
R21	$e + CF_2 \rightarrow CF^+ + F + e + e$	14	<a href="#">(Tarnovsky et al. 1993)</a>
R22	$e + CF_2 \rightarrow F^+ + CF + e + e$	30	<a href="#">(Tarnovsky et al. 1993)</a>
	<i>Recombinaison dissociative</i>		
R23	$e + CF_3^+ \rightarrow CF_2 + F$	0	<a href="#">(Hayashi et Nimura 1983)</a>
R24	$e + CF_2^+ \rightarrow CF + F$	0	<a href="#">(Hayashi et Nimura 1983)</a>
R25	$e + F_2^+ \rightarrow F + F$	0	<a href="#">(Bretagne et al. 1982)</a>
	<i>Attachement dissociatif</i>		
R26	$e + CF_4 \rightarrow CF_3 + F^-$	3	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R27	$e + CF_4 \rightarrow CF_3^- + F$	4	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R28	$e + CF_3 \rightarrow F^- + CF_2$	4.4	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R29	$e + CF_2 \rightarrow F^- + CF$	4.4	<a href="#">(Bonham 1994)</a>
R30	$e + F_2 \rightarrow F^- + F$	0	<a href="#">(Hayashi et Nimura 1983)</a>
	<i>Autres</i>		
R31	$e + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F^- + e$	11	<a href="#">(Bonham 1994)</a>

Le tableau 2.III présente les réactions entre les électrons et les espèces massives (réactions e-M). Ces réactions incluent des réactions de dissociation (R1-6), d'ionisation (R7-11), de recombinaison (R12), d'ionisation dissociative (R13-22), de recombinaison dissociative (R23-25) et d'attachement dissociatif (R26-30), dont les coefficients de réaction respectifs sont tracés - pour une EEDF maxwellienne - dans la figure 2.6. Ces coefficients de réaction  $k_e(T_e)$  ont été calculés pour des températures électroniques comprises entre 0 et 20 eV en utilisant les sections efficaces  $\sigma_R$  répertoriées dans les fichiers sources d'HPPEM et la formule :

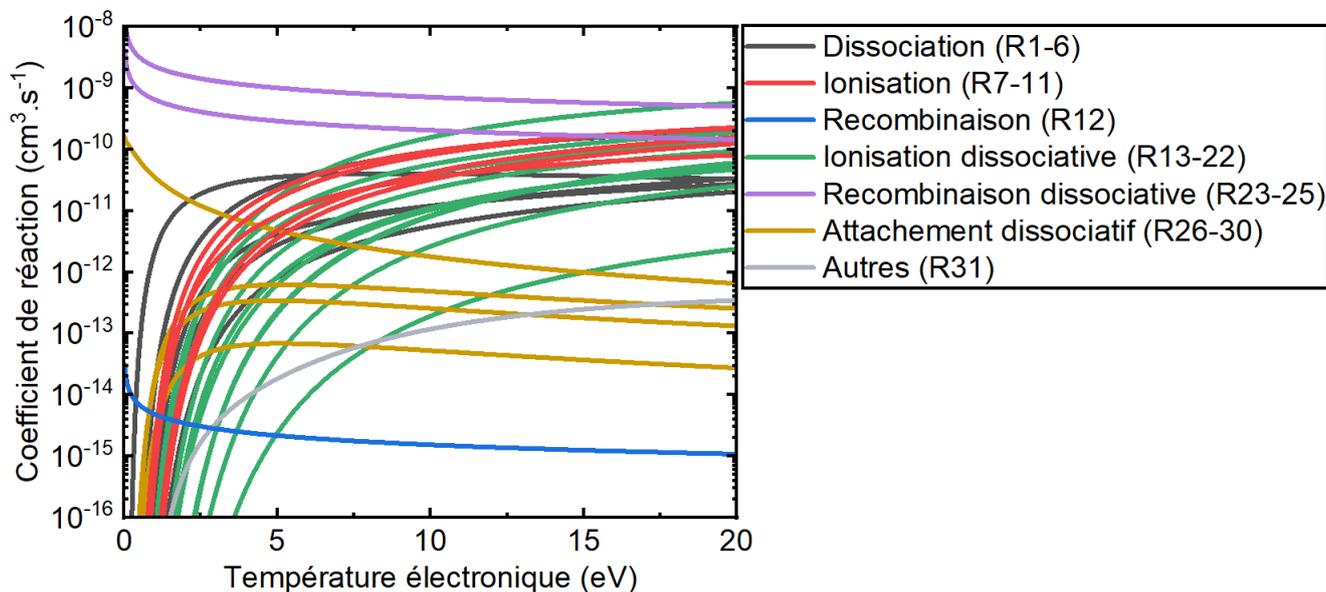
$$k_e(T_e) = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^{+\infty} \epsilon_e^{\frac{1}{2}} \sigma_R(\epsilon) f_e(\epsilon_e, T_e) d\epsilon_e \quad (2.16)$$

Où  $f_e$  est la fonction de distribution en énergie des électrons, supposée maxwellienne pour ce calcul :

$$f_e(\epsilon_e, T_e) = \sqrt{\frac{1}{\pi \epsilon_e k_B T_e}} \exp(-\epsilon_e / k_B T_e) \quad (2.17)$$

Les couleurs des courbes correspondent au type de réactions qui leur sont associées (dissociation, ionisation, etc.). On peut donc avoir une idée des mécanismes dominants pour une température donnée. Notons que les plasmas simulés dans cette étude ont une température électronique variant de 4 à 5 électronvolts, ce qui les place dans une zone de la figure 2.6 où la plupart des coefficients de réaction varient fortement avec  $T_e$ . De petites variations de température électronique peuvent donc avoir des effets importants sur la composition du plasma. Attention cependant à ne pas surinterpréter ces courbes. En effet, dans la simulation,

l'EEDF n'est pas supposée maxwellienne mais est calculée par le sous-module EETM. De plus, ces courbes représentent les coefficients de réaction mais pas les termes sources associés à chaque réaction. Pour obtenir ces termes sources, il faut multiplier le coefficient de réaction  $k_e(T_e)$  par les densités des réactants. Si ces densités sont faibles, même si le coefficient de réaction est élevé par rapport aux autres, la réaction pourrait avoir un impact mineur sur le plasma. À l'inverse, une réaction pourrait avoir une importance significative sur la composition du plasma malgré un coefficient de réaction faible, si les densités de ses réactants sont élevées.



**Figure 2.6** - Coefficients de réaction en fonction de la température électronique pour les réactions électron-espèce massive, calculés en supposant une EEDF maxwellienne. Les courbes sont colorées par type de réactions.

Dans le tableau 2.IV sont regroupées les réactions entre espèces massives (réactions M-M) incluses dans la simulation. Ces réactions peuvent être regroupées par type : réactions d'échange de charges (R32-41), d'échange de charges dissociatifs (R42-50), de recombinaison (R51-64), de recombinaison dissociative (R65-67) et enfin les réactions chimiques (R68-73). Leurs coefficients de réaction  $k_m$  sont tracés sur la figure 2.7 en fonction de la température du gaz  $T_g$ . Ils sont calculés en utilisant une formule d'Arrhenius :

$$k_m = A \left( \frac{T_g}{298} \right)^n e^{E_a/T_g} \quad (2.18)$$

Où les coefficients  $A$ ,  $n$  et  $E_a$  sont donnés pour chaque réaction dans le tableau 2.IV.  $n$  et  $E_a$  étant nuls pour presque toutes les réactions, les coefficients de réaction sont donc constants entre 300 K et 800 K. La température du gaz  $T_g$  n'aura donc pas un impact important sur la composition de notre plasma. Notons cependant qu'on ne peut juger de l'importance de chaque réaction sur la composition du plasma à partir de ces seules courbes, puisque les termes sources dépendent aussi du produit des densités des réactants.

**Tableau 2.IV, Réactions entre espèces massives (M-M) incluses dans la simulation**

n°	Réaction	A (cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	n	E <sub>a</sub> (eV)	Référence pour A, n et E <sub>a</sub>
	<i>Echange de charges</i>				
R32	CF <sub>3</sub> + CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> → CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>3</sub>	1.00E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R33	CF <sub>3</sub> + CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> → CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>2</sub>	1.48E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R34	CF <sub>3</sub> + CF <sup>+</sup> → CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> + CF	1.71E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R35	CF <sub>2</sub> + CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> → CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>2</sub>	1.00E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R36	CF <sub>2</sub> + F <sub>2</sub> <sup>+</sup> → CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> + F <sub>2</sub>	1.00E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R37	CF + CF <sup>+</sup> → CF <sup>+</sup> + CF	1.00E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>

R38	$F_2 + F_2^+ \rightarrow F_2^+ + F_2$	1.00E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R39	$F_2 + F^+ \rightarrow F_2^+ + F$	7.94E-10	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R40	$F + F^+ \rightarrow F^+ + F$	1.00E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R41	$F + CF_3^- \rightarrow CF_3 + F^-$	5.00E-08	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
	<i>Echange de charges dissociatif</i>				
R42	$CF_4 + CF_2^+ \rightarrow CF_3^+ + CF_3$	4.00E-10	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R43	$CF_4 + CF^+ \rightarrow CF_3^+ + CF_2$	1.80E-10	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R44	$CF_4 + F_2^+ \rightarrow CF_3^+ + F + F_2$	1.00E-10	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R45	$CF_4 + F^+ \rightarrow CF_3^+ + F_2$	1.00E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R46	$CF_3 + F_2^+ \rightarrow CF_3^+ + F + F$	1.60E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R47	$CF_3 + F^+ \rightarrow CF_2^+ + F_2$	2.90E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R48	$CF_2 + F_2^+ \rightarrow CF_3^+ + F$	1.79E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R49	$CF_2 + F^+ \rightarrow CF^+ + F_2$	2.28E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R50	$CF + F_2^+ \rightarrow CF_2^+ + F$	2.18E-09	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
	<i>Recombinaison</i>				
R51	$CF_3 + F^- \rightarrow CF_4 + e$	4.00E-10	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R52	$CF_2 + F^- \rightarrow CF_3 + e$	3.00E-10	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R53	$CF + F^- \rightarrow CF_2 + e$	2.00E-10	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R54	$F + F^- \rightarrow F_2 + e$	1.00E-10	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R55	$CF_3^+ + CF_3^- \rightarrow CF_3 + CF_3$	1.50E-07	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R56	$CF_3^+ + F^- \rightarrow F + CF_3$	5.00E-07	0	0	<a href="#">(Proshina et al. 2017)</a>
R57	$CF_2^+ + CF_3^- \rightarrow CF_3 + CF_2$	2.00E-07	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R58	$CF_2^+ + F^- \rightarrow F + CF_2$	4.00E-07	0	0	<a href="#">(Ho et al. 2001)</a>
R59	$CF^+ + CF_3^- \rightarrow CF_3 + CF$	2.00E-07	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R60	$CF^+ + F^- \rightarrow CF + F$	9.80E-08	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R61	$F_2^+ + CF_3^- \rightarrow CF_3 + F_2$	2.00E-07	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R62	$F_2^+ + F^- \rightarrow F + F_2$	9.40E-08	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R63	$F^+ + CF_3^- \rightarrow CF_3 + F$	2.50E-07	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R64	$F^+ + F^- \rightarrow F + F$	3.10E-07	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
	<i>Recombinaison dissociative</i>				
R65	$CF_3^+ + F^- \rightarrow CF_2 + F_2$	8.70E-08	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R66	$CF_3^+ + F^- \rightarrow CF_2 + F + F$	4.00E-07	-0.5	0	<a href="#">(Ho et al. 2001)</a>
R67	$CF_2^+ + F^- \rightarrow CF + F_2$	9.10E-08	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
	<i>Chimie</i>				
R68	$CF_3 + F_2 \rightarrow CF_4 + F$	1.90E-14	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R69	$CF_3 + F \rightarrow CF_4$	2.00E-11	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R70	$CF_2 + F_2 \rightarrow CF_3 + F$	8.30E-14	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R71	$CF_2 + F \rightarrow CF_3$	2.00E-11	0	0	<a href="#">(Vasenkov et al. 2004)</a>
R72	$CF + F \rightarrow CF_2$	1.40E-15	0	0	<a href="#">(Proshina et al. 2017)</a>
R73	$CF + F_2 \rightarrow CF_2 + F$	3.90E-12	0	0	<a href="#">(Proshina et al. 2017)</a>

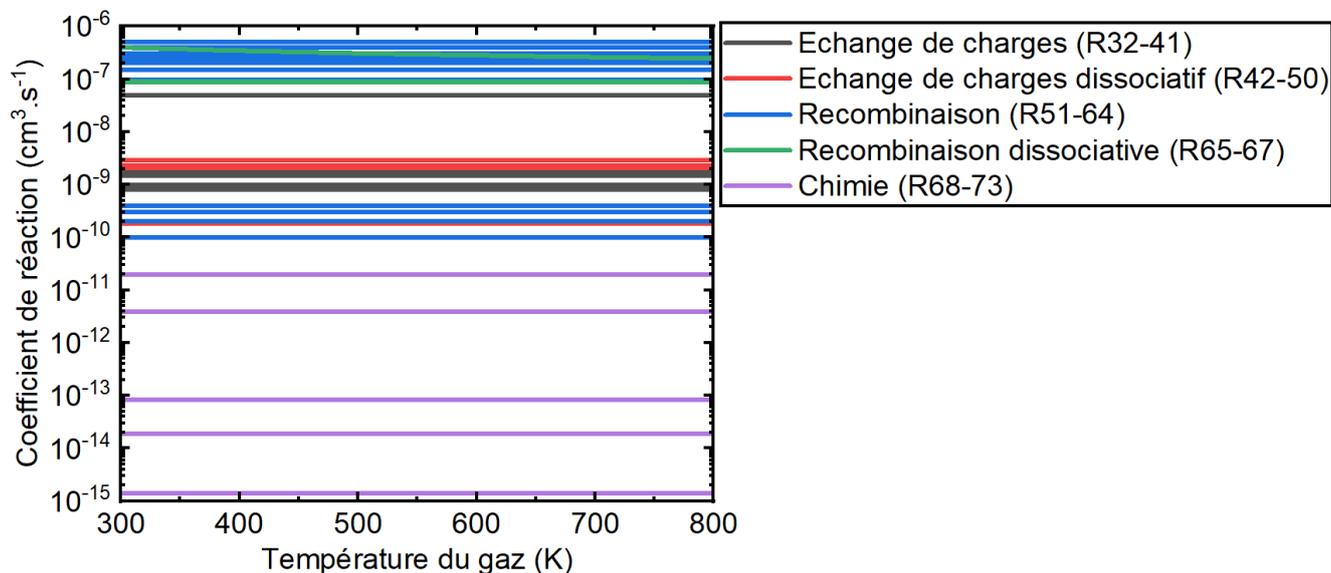


Figure 2.7 - Coefficients de réaction en fonction de la température du gaz pour les réactions entre espèces massives. Les courbes sont colorées par type de réactions.

### Réactions de surface

Les espèces constituant la décharge – atomes et molécules neutres, ions positifs – interagissent également avec les surfaces. Selon les conditions opératoires (chimie du gaz, revêtement et température des surfaces, etc.), les réactions se déroulant au niveau des parois peuvent jouer un rôle important dans l'équilibre et la composition du plasma. Dans notre modèle, nous ignorons tout phénomène de dépôt ou de gravure et nous décrivons l'interaction plasma-surface de manière relativement simple. Les ions sont neutralisés puis réfléchis sous forme de neutre dans le plasma, tandis que les neutres sont simplement réfléchis quand ils impactent une surface. Sauf précisé explicitement, nous n'avons pas inclus de réactions de recombinaison des radicaux en surface car la température des parois de notre réacteur est assez élevée (> 100 °C) pour empêcher ce type de réactions. En effet, un article de Kota et al. (Kota et al. 1998) montre que le coefficient de recombinaison de Cl en Cl<sub>2</sub> aux murs de leur réacteur devient nul pour des températures de parois dépassant 100 °C. Nous discuterons de la justification de ce choix plus en détail dans la section 4.2.2 et de son effet sur la composition du plasma dans la section 4.3.1.

## 2.2 Simulation des IEADF et NEADF sur le substrat : Plasma Chemistry Monte Carlo Module (PCMCM)

Le deuxième module utilisé par HPEM est le Plasma Chemistry Monte Carlo Module (PCMCM), qui utilise un code Monte Carlo pour simuler les fonctions de distribution en angle et en énergie des espèces (ions positifs, radicaux) impactant le substrat. Une méthode Monte-Carlo est une méthode algorithmique visant à calculer une valeur numérique ou une fonction approchée en utilisant des procédés aléatoires, c'est-à-dire des techniques probabilistes (Harrison 2010).

Le PCMCM prend comme paramètres d'entrée la géométrie du réacteur et le même set de réactions (processus collisionnels e-M et M-M) en phase gazeuse que le FKM. Il utilise aussi les résultats du FKM, en particulier le profil de potentiel et de champ électrique, ainsi que les termes sources, densités et vitesses des différentes espèces contenues dans le plasma. Ce module utilise ensuite un code Monte Carlo détaillé dans la section 2.2.2 pour simuler le mouvement d'un grand nombre de particules entre le plasma et la surface d'intérêt, ici le substrat. Chaque particule est simulée individuellement : elle évolue dans le champ électrique, sa trajectoire étant régie par les équations de Newton. Durant son déplacement, des collisions fictives entre la particule suivie et le fluide plasma peuvent se produire, changeant sa direction, son énergie ou même sa nature. Lorsque la particule impacte le substrat, son angle et son énergie d'impact sont enregistrés. Après avoir envoyé un grand nombre de particules, le module PCMCM fournit en sortie les fonctions de distribution en angle et en énergie des ions et des neutres impactant le substrat (IEADF et NEADF).

## 2.2.1 Domaine d'initialisation

Pour simuler la gravure d'un matériau dans le réacteur CCP, nous avons besoin de connaître les EADF des ions et des neutres seulement au niveau du substrat. Or, si nous laissons le code initialiser des particules à une position aléatoire dans tout le volume du réacteur, un pourcentage important de ces particules va impacter des surfaces autres que le substrat (parois du réacteur, zone d'injection ou de pompage, etc.). Un grand nombre de trajectoires simulées ne participent alors pas aux statistiques finales utilisées par le PCMCM pour calculer les EADF sur le substrat. Ceci nécessite d'augmenter le nombre total de particules simulées pour avoir assez d'impacts sur le substrat et reconstruire les EADF, ce qui fait perdre du temps de calcul (passé à simuler des particules inutiles). Une solution pour réduire le nombre de particules « perdues » sur les autres surfaces du réacteur est de réduire le domaine d'initialisation à la partie du réacteur proche du substrat, comme schématisé dans la figure 2.8. Dans cette figure, on peut voir que la zone dans laquelle les particules peuvent être initialisées est limitée à un volume d'environ 2.5 cm de hauteur au-dessus du substrat et ayant un rayon d'environ 22 cm. L'impact de la réduction du domaine d'initialisation sur l'EADF sera testé dans la section 5.2.1.

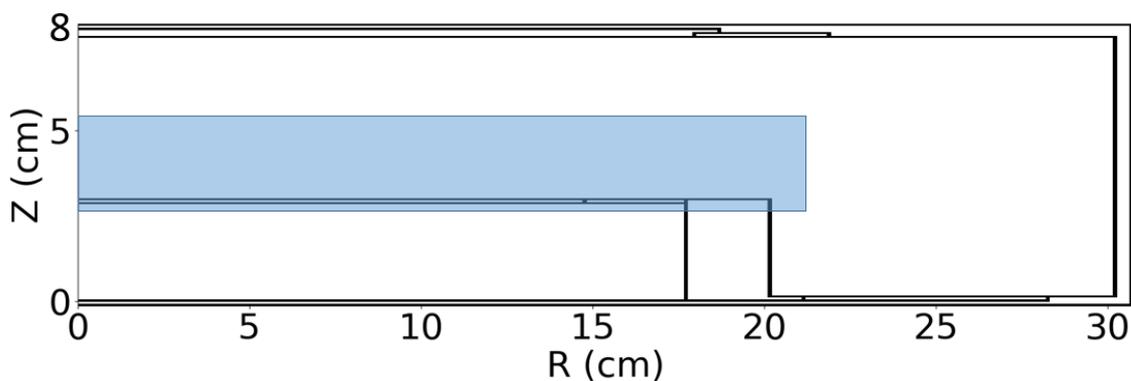


Figure 2.8 - Schéma du réacteur CCP utilisé dans cette étude avec le domaine d'initialisation pour le PCMCM en bleu.

## 2.2.2 Simulation de la trajectoire d'une particule

Pour obtenir les IEADF et NEADF sur le substrat, un grand nombre de particules ( $10^7$ - $10^8$ ) sont lancées de manière séquentielle dans le domaine d'initialisation défini dans la section précédente. Le choix exact du nombre de particules lancées ( $n_{part}$ ) est un compromis entre un temps de calcul faible ( $n_{part}$  diminue) et des EADF bien résolues ( $n_{part}$  augmente). Nous allons ici définir ce que signifie "lancer" une particule et expliquer ce qui se produit entre sa position initiale et son impact sur une surface. La simulation de la trajectoire d'une particule se divise en quatre étapes distinctes (cf. figure 2.9) :

**1 : Initialisation de la particule :** Le code choisit aléatoirement une position dans le domaine d'initialisation à partir de laquelle la particule sera lancée. Il choisit aussi aléatoirement sa nature ( $CF_3^+$ ,  $F^+$ ,  $CF_2$ , etc.), sa vitesse et sa direction. La probabilité de choisir une espèce (nature chimique) donnée correspond à la valeur relative du terme source associé à cette espèce à la position considérée<sup>g</sup>. La vitesse initiale est la somme de la vitesse locale du fluide  $\vec{v}_d$  et d'une vitesse thermique  $\vec{v}_{th}$  choisie aléatoirement à partir d'une distribution Maxwellienne dépendant de la température locale du fluide, tel que  $\vec{v}_{init} = \vec{v}_d + \vec{v}_{th}$ .

**2 : Déplacement de la particule :** Entre chaque collision, la particule se déplace dans le champ électrique calculé par le FKM (résolu en temps et en espace) en suivant les équations de Newton :  $\frac{d\vec{r}}{dt} =$

<sup>g</sup> Par exemple, considérons un plasma d'Ar et d'Ar<sup>+</sup>. Une nouvelle particule est initialisée à une position (r, z). Si le terme source d'Ar à cette position  $S_{Ar}(r, z)$  (en  $cm^{-3}.s^{-1}$ ) représente 90 % des termes sources totaux et le terme source d'Ar<sup>+</sup> seulement 10%, alors la nouvelle particule créée a une probabilité de 0.9 de représenter un atome d'Ar et de 0.1 de représenter un Ar<sup>+</sup>.

$\vec{v}$ ,  $\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{m}\vec{E}$ . Notons que les neutres se déplacent donc, entre chaque collision, avec une trajectoire rectiligne et une vitesse constante puisqu'ils ne sont pas affectés par le champ électrique.

**3 : Collision fictive avec le fluide plasma :** En utilisant le set réactionnel (processus collisionnels e-M et M-M) en phase gazeuse, les coefficients de réaction associés et les densités des espèces plasma, le code détermine un temps  $\tau_c$  entre deux collisions successives (en seconde) pour la particule en déplacement. Environ toutes les  $\tau_c$  secondes, la particule en mouvement subit une collision avec une particule fictive du fluide plasma. Cette collision peut changer la direction et la vitesse de la particule mais elle peut aussi modifier sa nature et créer de nouvelles particules. Ces nouvelles particules sont alors suivies les unes après les autres jusqu'à ce qu'elles aient toutes impacté une surface<sup>h</sup>. Chacune d'entre elles peut subir des collisions et créer de nouvelles particules, ce qui signifie que le temps de calcul associé à ce module augmente grandement avec la pression. Le module fait donc des allers-retours entre les étapes 2 (déplacement) et 3 (collision) jusqu'à ce que la particule impacte une surface.

**4 : Impact avec une surface :** Au terme de son déplacement, la particule va finalement entrer en collision avec une des surfaces du réacteur. Si cette surface n'est pas celle pour laquelle on veut calculer les EADF, le code s'arrête et le temps passé à simuler cette particule est « perdu », comme expliqué dans la section 2.2.1. En revanche, si on veut calculer les EADF sur cette surface, le code enregistre la nature, l'énergie et l'angle de la particule impactant le substrat, puis revient à l'étape 1 pour simuler la particule suivante, ou à l'étape 3 pour simuler le déplacement du produit de réaction suivant.

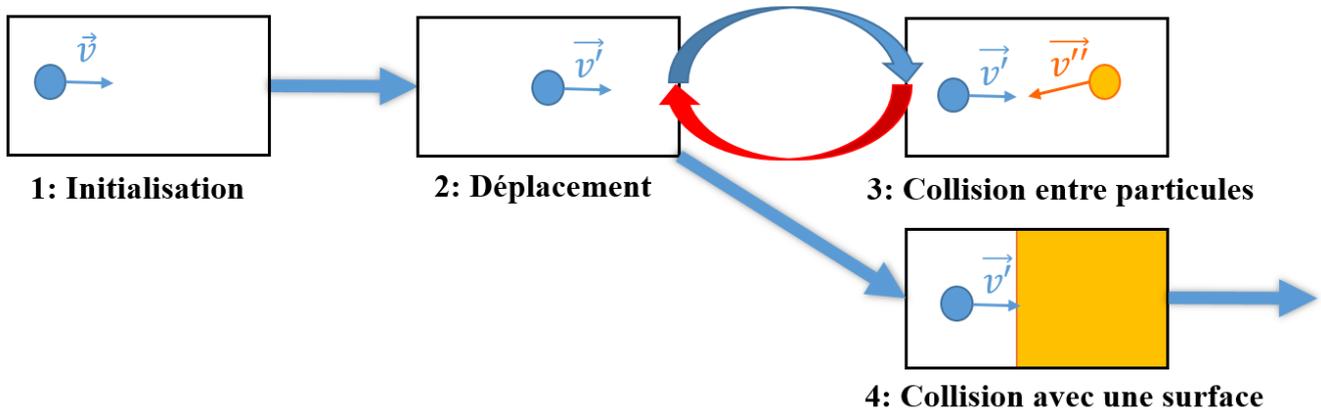
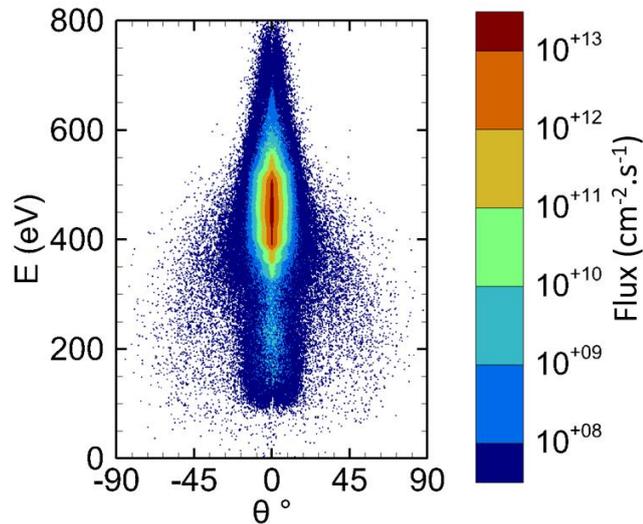


Figure 2.9 - Schéma des étapes<sup>i</sup> de la simulation d'une particule dans le PCMCM.

Lorsque toutes les particules ont été envoyées, les EADF sont stockées dans des fichiers de sortie qui seront ensuite utilisés par le module de gravure MCFPM. Dans la figure 2.10, on peut voir un exemple d'IEADF obtenue avec ce module PCMCM que nous étudierons en détail dans la section 5.4.1. Le temps de calcul associé à ce module dépend grandement du nombre de particules envoyées, de la taille du domaine d'initialisation et des conditions plasma (en particulier la pression). Pour le domaine d'initialisation et le nombre de particules que nous avons choisis dans cette thèse (cf. section 5.2.1), le temps de calcul peut varier de 3 jours et demi (30 mTorr) à 8 jours (200 mTorr).

<sup>h</sup> Par exemple, imaginons que la simulation suit le mouvement d'une particule  $CF_3$  qui subit une collision de type  $CF_3 + F_2^+ \rightarrow CF_3^+ + F + F$  avec une particule fictive  $F_2^+$ . Dans ce cas, le code va d'abord simuler le mouvement de la molécule  $CF_3^+$  jusqu'à ce que cet ion impacte une surface, puis le mouvement du premier atome F et enfin du deuxième atome F.

<sup>i</sup> La particule orange dans la schématisation de l'étape 3 est une particule fictive. En effet, le PCMCM ne simule qu'une particule à la fois représentée par le rond bleu.



**Figure 2.10** - Paramètre de sortie du PCMCM: fonction de distribution des ions en fonction de l'angle et de l'énergie d'impact (IEADF). ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

## 2.3 Monte Carlo Feature Profile Module (MCFPM)

Le troisième et dernier module utilisé par HPEM est le Monte Carlo Feature Profile Module (MCFPM), un module de chimie de surface qui utilise un modèle Monte Carlo phénoménologique pour simuler les interactions plasma-matériau au niveau du substrat. Ce module prend comme paramètres d'entrée un maillage cubique 3D représentant le matériau à graver et un set de réactions de surface qui régit les interactions entre le plasma et le matériau. Il utilise aussi les résultats du FKM, en particulier les flux d'espèces plasma résolus en position impactant le substrat, et les résultats du PCMCM desquels il extrait les IEADF et NEADF des espèces plasma. Ce module utilise ensuite un code Monte Carlo phénoménologique détaillé dans la section 2.3.3 pour simuler l'impact d'un grand nombre de particules sur le maillage 3D. Chaque particule est simulée individuellement et se déplace en suivant les équations de Newton sans forces extérieures appliquées. Lorsque la particule entre en collision avec le substrat, elle peut être réfléchiée ou réagir avec la surface. Après avoir envoyé un nombre de particules pré-défini, le module fournit en sortie la vitesse de gravure, le profil de gravure obtenu ainsi que la composition du matériau modifié par la gravure. L'évolution temporelle de ces paramètres au cours du temps peut aussi être étudiée car ils sont stockés à intervalle régulier tout au long de la simulation.

### 2.3.1 Modélisation du substrat et des espèces plasma

#### Modélisation du substrat (définition du maillage 3D)

Pour simuler la gravure d'un matériau dans le réacteur CCP, nous devons tout d'abord définir le substrat (matériau solide) avec lequel les espèces du plasma vont interagir. La géométrie initiale des motifs simulés (matériau à graver) est définie en utilisant un maillage 3D qui contient quelques centaines de cellules cubiques dans chaque direction de l'espace (soit environ 10 à 100 millions de cubes au total). Un exemple de maillage 3D est donné dans la figure 2.11, notez que les cubes ne sont pas à l'échelle par souci de visibilité. Chaque cube du maillage a un volume de l'ordre du  $\text{nm}^3$  et représente un matériau solide spécifique. Il matérialise un certain nombre d'atomes ou de monomères  $N$  de ce matériau, donné par :

$$N = \Delta x^3 \rho \quad (2.19)$$

Où  $\Delta x$  représente la longueur d'un côté du cube et  $\rho$  la densité du matériau à graver. Les motifs simulés peuvent atteindre des dimensions de quelques centaines de nm dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Simuler une taille de motif plus grande est possible, mais les fichiers de sortie dépassent la dizaine de Giga-octets. Il est alors impossible de les charger dans les logiciels de visualisation 3D utilisés pour analyser les profils de gravure finaux. Des conditions aux limites périodiques sont appliquées latéralement pour les faces gauche, droite,

avant et arrière du domaine de simulation ; toute particule sortant par une de ces faces entre de nouveau par la face opposée avec le même angle et la même vitesse. Cela signifie que même si nous ne simulons qu'un seul motif (ex : une microlentille) dans notre domaine de simulation, tout se passe comme si nous simulions une infinité de motifs dans les directions latérales. Le haut du domaine de simulation est ouvert ; une pseudo-particule sortant par cette face du domaine de simulation est perdue et retirée de la simulation.

### Modélisation des espèces plasma (pseudo-particules)

Une fois le substrat défini, nous devons déterminer comment le matériau va interagir avec les espèces provenant de la phase gazeuse du plasma. Les ions positifs et les neutres du plasma interagissant avec le maillage cubique sont représentés par des pseudo-particules. Chacune de ces pseudo-particules représente  $N$  ions ou  $N$  neutres, où  $N$  est défini dans la formule 2.19 ( $N \approx 1-100$  ions ou neutres par pseudo-particule). La nature chimique et les caractéristiques initiales (énergie cinétique, angle d'impact) d'une pseudo-particule (F,  $CF_3$ ,  $F^+$ , etc.) sont choisies de manière à respecter les distributions de flux des espèces (IEADF et NEADF) impactant le substrat<sup>j</sup>. Sa position initiale est choisie aléatoirement dans une zone située en haut de la partie plasma du domaine de simulation (domaine d'initialisation en vert sur la figure 2.11). La partie plasma quant à elle a une hauteur de quelques dizaines de nanomètres. La manière dont ces pseudo-particules « plasma » interagissent avec le substrat est décrite dans la section suivante.

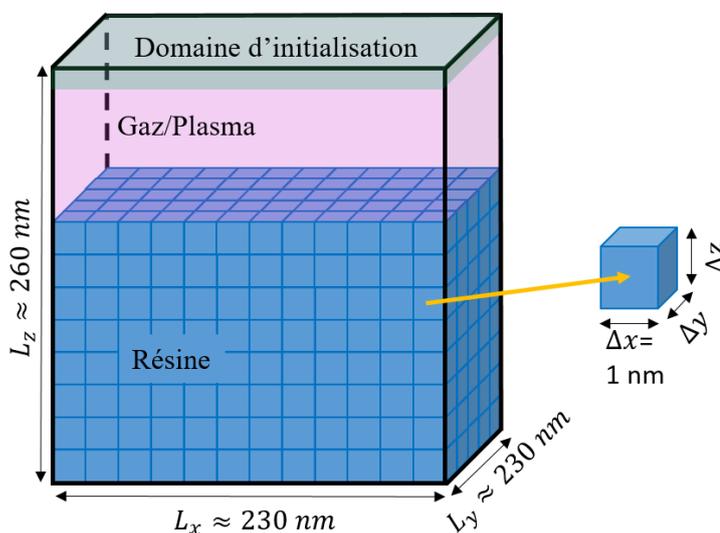


Figure 2.11 - Exemple d'un maillage 3D utilisé dans le MCFPM pour modéliser le substrat. Les cellules cubiques (de quelques nanomètres de côté) ne sont pas à l'échelle par souci de visibilité.

### 2.3.2 Interactions plasma-surface

Les pseudo-particules représentent deux types d'espèces, les ions positifs et les neutres, qui vont réagir de manière différente avec le maillage solide (le matériau), comme le montre la figure 2.12.

Les neutres, qui ont une énergie thermique faible ( $\sim 300$  K) et n'ont pas d'angle d'incidence préférentiel (distribution isotrope), peuvent :

**Etre réfléchis par la surface.** Dans les faits, ils sont adsorbés par la surface et réémis avec une distribution angulaire lambertienne.

**Réagir chimiquement avec la surface.** Cette réaction peut soit modifier la nature de la surface, soit créer des produits de gravure volatils qui repartent dans le plasma. Dans ce dernier cas, le cube solide impacté disparaît de la simulation car il a été consommé par la réaction, et les produits volatils

<sup>j</sup> Par exemple, dans un plasma d'argon avec deux espèces plasma Ar et  $Ar^+$ , si le flux d'Ar représente 90% du flux total et le flux d' $Ar^+$  seulement 10%, alors environ 9 pseudo-particules lancées sur 10 représenteront des atomes d'Ar, et seulement 1 sur 10 des ions  $Ar^+$ .

sont suivis de manière séquentielle jusqu'à ce qu'ils impactent un autre cube ou sortent du domaine de simulation.

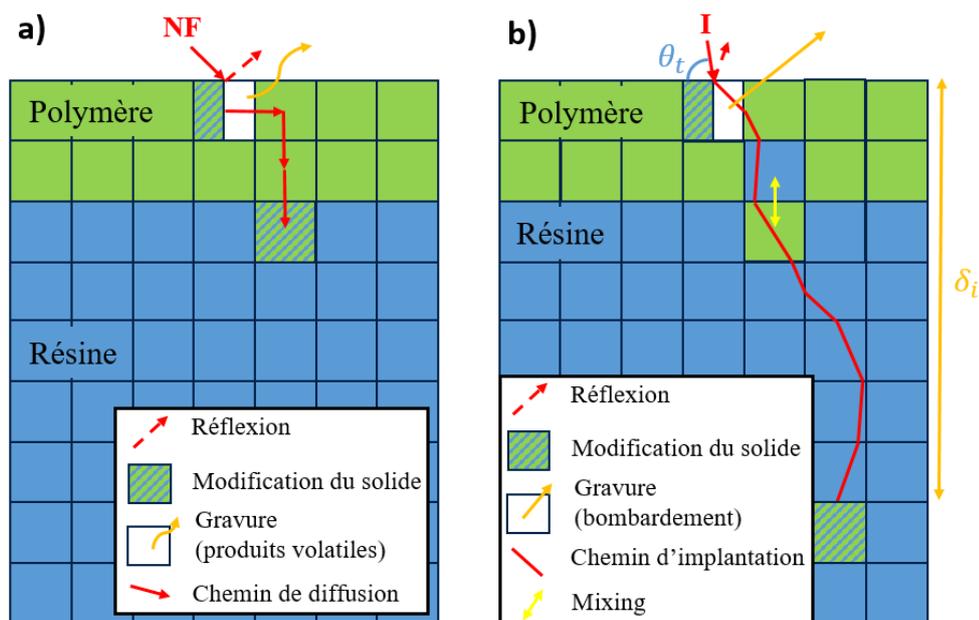
**Diffuser et réagir en profondeur.** Le code permet la diffusion de neutres à travers certaines espèces solides, cette option est plutôt utilisée pour des films fins ou poreux.

Les ions quant à eux ont une énergie élevée (de l'ordre de la centaine d'électronvolts) et arrivent avec une incidence quasi-normale par rapport au substrat (bombardement anisotrope). Ils peuvent :

**Etre réfléchis de manière spéculaire.** Les ions arrivant avec une incidence rasante par rapport à la surface (i.e. si l'angle  $\theta_t$  [cf. figure 2.12b] entre la trajectoire de l'ion et la normale à la surface est inférieur à quelques degrés) sont réfléchis de manière spéculaire.

**Réagir avec la surface.** Cette réaction peut modifier la nature de la surface ou graver le cube impacté en créant des produits de pulvérisation ayant une énergie élevée. Dans ce dernier cas, ces produits sont suivis de manière séquentielle jusqu'à ce qu'ils impactent un autre cube ou sortent du domaine de simulation.

**S'implanter sous la surface.** Si l'angle  $\theta_t$  (cf. figure 2.12b) entre la trajectoire de l'ion et la tangente à la surface est assez important (supérieur à quelques degrés), l'ion va s'implanter dans le matériau jusqu'à une profondeur  $\delta_i$  tabulée dans le code. Cette profondeur dépend du couple ion-solide considéré et de l'énergie d'impact. L'ion va alors se déplacer en ligne droite de cube en cube, et être diffracté avec un angle de quelques degrés à chaque fois qu'il traverse l'interface entre deux cubes (cf. trajectoire en rouge figure 2.12b). Le long de son chemin d'implantation, il peut faire du « mixing » (mélange) en échangeant aléatoirement la nature de deux cubes voisins. Enfin, lorsqu'il atteint la profondeur d'implantation tabulée, il réagit avec le matériau solide du cube dans lequel il s'arrête.



**Figure 2.12** - Illustration des interactions possibles entre le maillage solide (matériau) et a) les neutres froids ou b) les ions du plasma.

Les réactions des ions et des neutres avec le solide sont tabulées dans un set de réactions de surface, pour lequel une probabilité de réaction est associée à chacune d'entre elles. Cette probabilité dépend de la nature chimique des espèces mises en jeu, ainsi que de l'énergie et de l'angle d'incidence pour les ions. Dans ce type de simulations, la physico-chimie de la réaction n'est pas modélisée stricto-sensu (pas de calcul de forces d'interaction, de température dans le matériau, ou d'échelle de temps associée à la réaction). Les réactions et leur probabilité associée sont choisies et testées par l'utilisateur qui crée le set chimique, en se basant sur les données issues de la littérature et/ou des données expérimentales, d'où la qualification de simulation 'phénoménologique' associée à ce module. Dans notre cas, le set réactionnel développé pour simuler l'interaction entre plasmas de  $\text{CF}_4$  et résine carbonée sera présenté dans le chapitre 6 et sa construction y sera expliquée en détail.

### 2.3.3 Simulation de la gravure d'un motif

#### Simulation d'une pseudo-particule (impact individuel)

Le traitement d'une pseudo-particule (simulation d'impact individuel) est divisé en 3 phases (cf. figure 2.13) :

**1 : Initialisation :** La nature chimique et les caractéristiques initiales (vitesse, direction) de la pseudo-particule sont choisies en utilisant les distributions de flux des espèces plasma (IEADF et NEADF calculées par le PCMCM) impactant le substrat. Elle est ensuite placée à une position aléatoire dans le domaine d'initialisation du maillage, représenté en vert pâle sur la figure 2.11.

**2 : Déplacement :** La pseudo-particule se déplace ensuite en suivant les équations de Newton en l'absence de forces extérieures :  $\frac{dr}{dt} = v_0$ , jusqu'à ce qu'elle entre en collision avec une surface<sup>k</sup> ou sorte par le haut du domaine de simulation.

**3 : Impact avec une surface :** Lorsque la pseudo-particule entre en collision avec une surface, ce qui arrive ensuite dépend de la nature chimique et des caractéristiques du couple {pseudo-particule/cube solide impacté}, comme expliqué en détail dans la section 2.3.2. En cas de réflexion de la pseudo-particule incidente, on repart à l'étape 2. Les produits de gravure créés par une réaction avec la surface peuvent être suivis de manière séquentielle.

Lorsque la particule simulée réagit avec une surface ou sort du domaine de simulation, le suivi de cette particule prend fin et une nouvelle particule est initialisée (cf. figure 2.13).

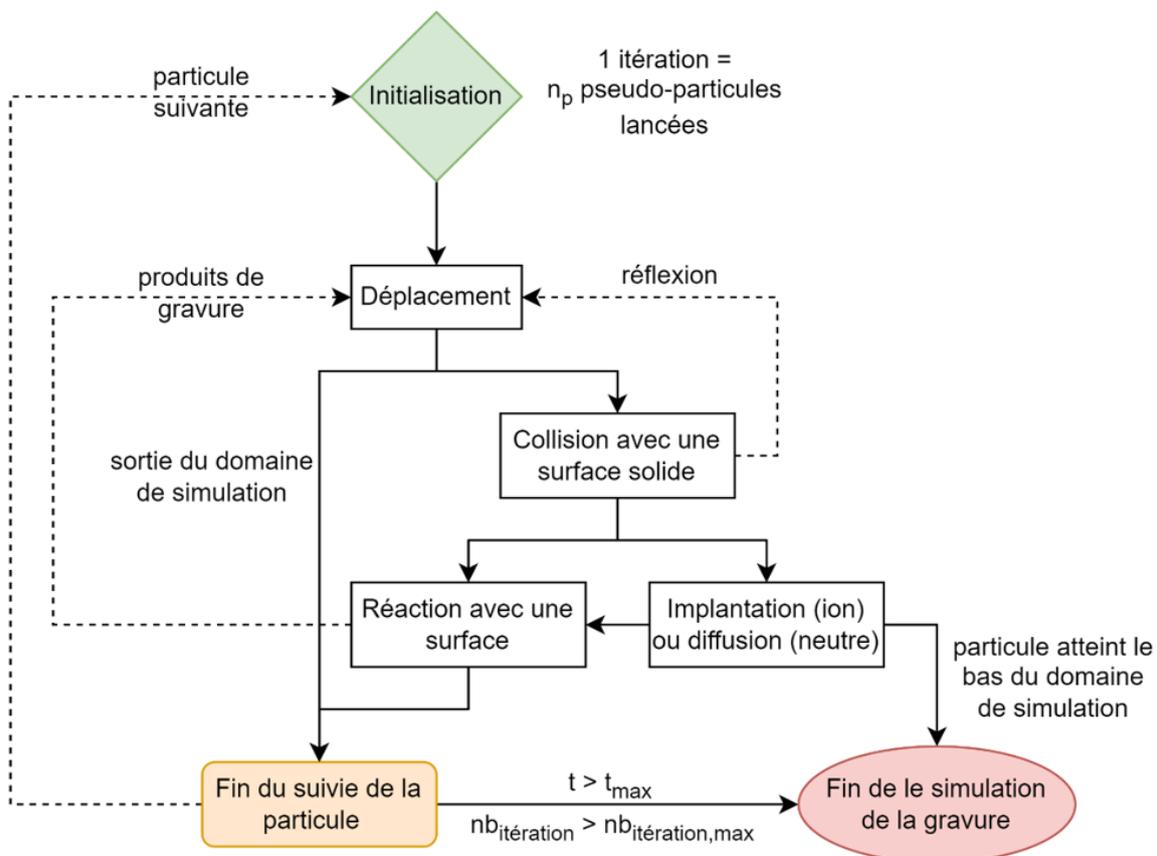


Figure 2.13 - Diagramme du fonctionnement global d'une simulation du MCFPM.

<sup>k</sup> Les collisions dans la phase gazeuse ont déjà été traitées dans le PCMCM, où les particules simulées se déplacent sur une distance de plusieurs centimètres. Dans le MCFPM, les particules se déplacent seulement de quelques nanomètres, il n'y a donc pas de collisions en phase gazeuse dans ce module et la particule se déplace en ligne droite jusqu'à la surface.

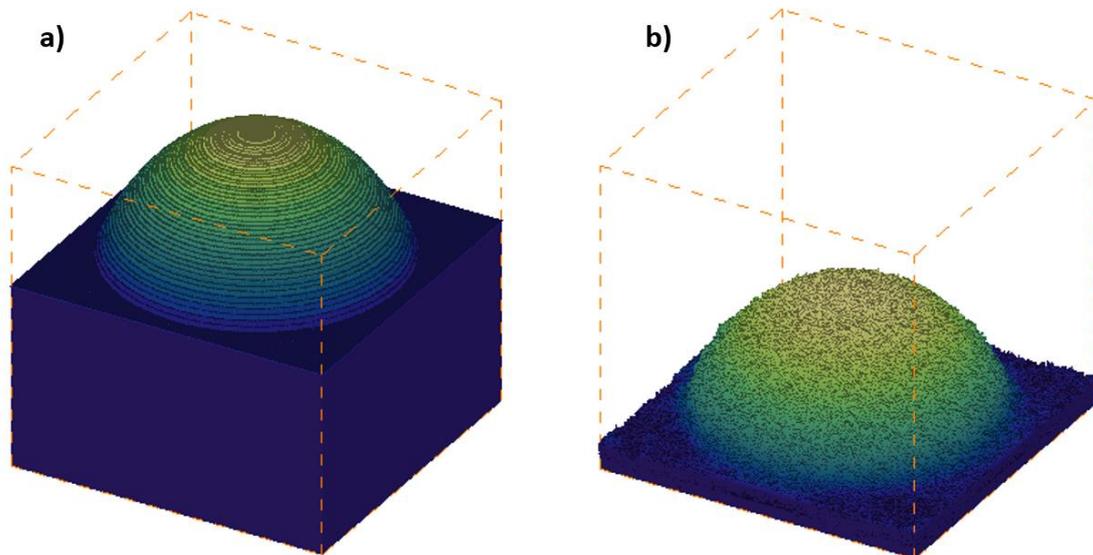
## Simulation d'un bombardement cumulatif (multi-impacts)

Au cours de la simulation, un grand nombre de pseudo-particules vont être lancées de manière séquentielle en direction du motif à graver. Puisque le flux total  $\Gamma_{tot}$  (somme des flux de toutes les espèces plasma impactant le substrat) et l'aire de la surface simulée  $A_s$  sont connus, on peut déterminer un temps de gravure équivalent<sup>1</sup> à partir du nombre de pseudo-particules lancées dans la simulation en utilisant la formule :

$$t_{tot} = N \frac{N_{pp}}{\Gamma_{tot} A_s} \quad (2.20)$$

Où  $N_{pp}$  représente le nombre total de pseudo-particules lancées. Notez que l'on doit multiplier le quotient  $\frac{N_{pp}}{\Gamma_{tot} A_s}$  par  $N$  (équation 2.19) pour prendre en compte le fait que chaque pseudo-particule représente  $N$  atomes, ions ou molécules. D'un point de vue numérique, dans ce module, une itération correspond à un certain nombre  $n_{pp}$  (défini par l'utilisateur) de pseudo-particules lancées ( $n_{pp} \approx 10^5 - 10^8$ ). Après chaque itération, le code enregistre certains<sup>m</sup> paramètres de sortie (vitesse de gravure, profil 3D et composition macroscopique du matériau ou motif gravé, etc.) dans différents fichiers, puis passe à l'itération suivante.

Trois conditions d'arrêt distinctes mènent à la fin d'une simulation de gravure (cf. figure 2.13). L'utilisateur du MCFPM peut choisir d'utiliser le critère du temps de gravure pour arrêter la simulation en fixant un temps de gravure maximal. Il peut aussi choisir de faire tourner le MCFPM pour un certain nombre d'itérations fixé à l'avance, sans se soucier du temps de gravure. Ces deux choix sont équivalents car le temps de gravure et le nombre total de particules sont reliés par l'équation 2.20. Enfin, si une pseudo-particule atteint le bas du domaine de simulation, la simulation s'arrête, même si le nombre d'itérations ou le temps de gravure fixé par l'utilisateur ne sont pas atteints, ce qui constitue la dernière condition d'arrêt possible.



**Figure 2.14** - Paramètres de sortie du MCFPM. **a)** Profil initial d'une microlentille (maillage cubique 3D servant de paramètre d'entrée pour le MCFPM), **b)** Profil final d'une microlentille après gravure simulée par le MCFPM. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

La figure 2.14 montre un exemple de profil de gravure 3D obtenu avec le MCFPM après 448 itérations de  $n_{pp} = 10^7$  pseudo-particules chacune<sup>n</sup>, pour un domaine de simulation de  $256 \times 256 \times 320$  nm<sup>3</sup>. Le flux

<sup>1</sup> Temps équivalent au temps de gravure réel d'une surface  $A_s$  soumise à un flux de particules  $\Gamma_{tot}$ .

<sup>m</sup> Les paramètres numériques peu coûteux en espace de stockage, comme la vitesse de gravure, sont stockés à chaque itération. Les paramètres comme les profils de gravures 3D et les coupes 2D de ces profils sont stockés à intervalles réguliers, typiquement toutes les 5 ou 10 itérations.

<sup>n</sup>  $4.48 \times 10^9$  pseudo-particules au total représentant  $3.1808 \times 10^{10}$  particules réelles (1 pseudo-particule =  $N$  particules réelles = 7.1 particules réelles).

total bombardant la surface est de  $1.054 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , cette simulation correspond donc à un temps de gravure de 46 s<sup>o</sup> (cf. équation [2.20](#)). Le temps de calcul par itération est d'environ 21 minutes pour toutes les conditions testées dans cette étude.

---

$$^{\circ} t = 7.1 \frac{10^7 \times 448}{1.054 \times 10^{18} \times 256 \times 256 \times 10^{-14}} \approx 46 \text{ s}$$

# Chapitre 3

## Etude expérimentale

Pour optimiser et valider le modèle de gravure 3D développé dans cette thèse, et notamment le set de réactions de surface entre résine organique et plasma fluorocarboné du module MCFPM, les résultats de simulation ont été comparés à des mesures expérimentales. Toutes les expériences présentées dans cette thèse ont été réalisées dans la salle blanche de STMicronics à Crolles 300mm. Deux types de substrats ont été utilisés : des substrats sans motifs (dit « pleine plaque ») couverts de résine underlayer et des substrats nanostructurés avec des microlentilles. Ces substrats ont été gravés dans un réacteur industriel CCP double-fréquence, dont la géométrie et les caractéristiques ont été présentées dans la section [2.1.1](#).

Dans ces expériences, le temps de gravure des substrats sans motifs est fixé à deux minutes, tandis que celui des substrats nanostructurés varie selon les conditions opératoires considérées. En effet, la vitesse de gravure étant différente en fonction de ces conditions, le temps nécessaire pour transférer le motif de la microlentille du masque dur dans la résine underlayer change avec les paramètres opératoires. Plusieurs techniques de caractérisation de surface ont ensuite été utilisées pour rendre compte des résultats des expériences. Les diagnostics utilisés pour caractériser les substrats « pleine plaque » après gravure sont présentés dans la partie [3.1](#). Les vitesses de gravure sont calculées à partir de mesures ellipsométriques ([3.1.1](#)), tandis que la composition et l'épaisseur de la couche modifiée sont déterminées par spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS, [3.1.2](#)). La partie [3.2](#) présente les mesures effectuées sur des substrats nanostructurés avec des microlentilles. Un microscope à balayage (MEB) est utilisé pour déterminer les profils des microlentilles avant et après gravure ([3.2.1](#)). Enfin, la section [3.2.2](#) explique comment les profils simulés sont comparés aux profils expérimentaux.

### 3.1 Substrats sans motifs (Gravure pleine plaque)

#### 3.1.1 Ellipsométrie

Sur les substrats sans motifs, nous avons calculé les vitesses de gravure grâce à des mesures ellipsométriques. Cette technique permet de mesurer l'épaisseur d'une couche de matériau en envoyant une onde électromagnétique polarisée sur ledit matériau, puis en mesurant le changement de l'amplitude, de la phase et de la polarisation du signal réfléchi (cf. figure [3.1](#)). Un modèle prenant en compte les propriétés optiques du matériau est ensuite utilisé pour déterminer l'épaisseur de la couche présente. En mesurant l'épaisseur de la couche de résine avant gravure ( $E_{start}$ ) et après gravure ( $E_{end}$ ), on peut alors calculer une vitesse de gravure ER (Etch Rate en anglais) faisant intervenir le temps de gravure  $t_g$  avec la formule :

$$ER = \frac{E_{end} - E_{start}}{t_g} \quad (3.1)$$

Ces mesures sont effectuées à différentes positions sur le substrat, ce qui nous permet de calculer une vitesse de gravure moyenne, et d'estimer les incertitudes liées à cette méthode de mesure. Ces dernières sont évaluées en calculant l'intervalle à 99 % :

$$2.58 \times \frac{\sigma_{mes}}{\sqrt{nb_{mes}}} \quad (3.2)$$

Où  $\sigma_{mes}$  est l'écart type des valeurs mesurées et  $nb_{mes}$  le nombre de mesures effectuées.

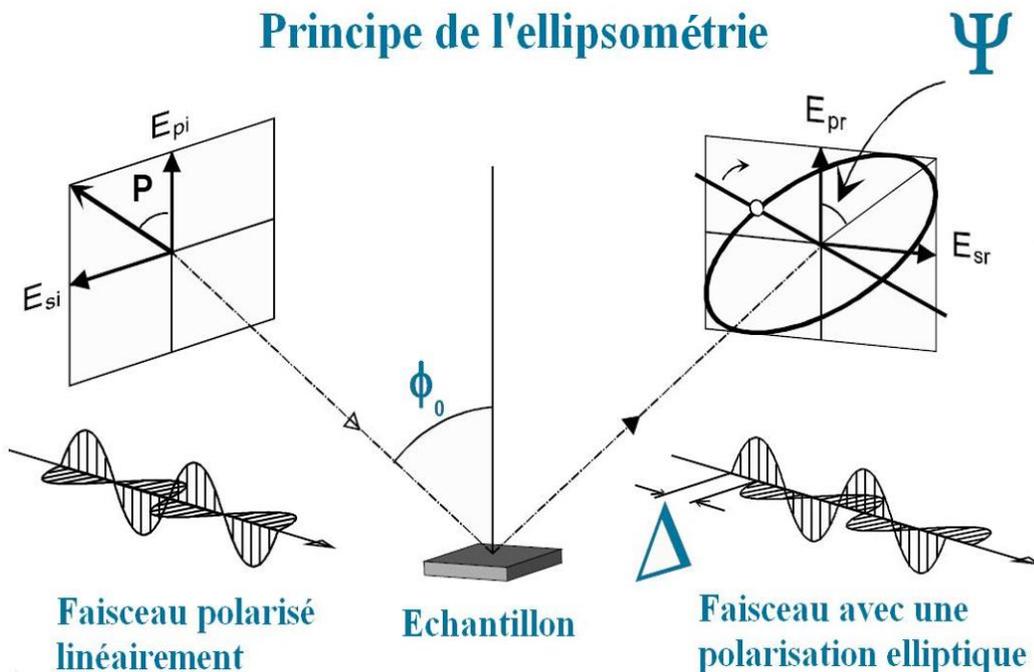


Figure 3.1 – Schéma du principe de fonctionnement des mesures ellipsométriques ([Jlm95ilm 2022](#)).

### 3.1.2 Spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS)

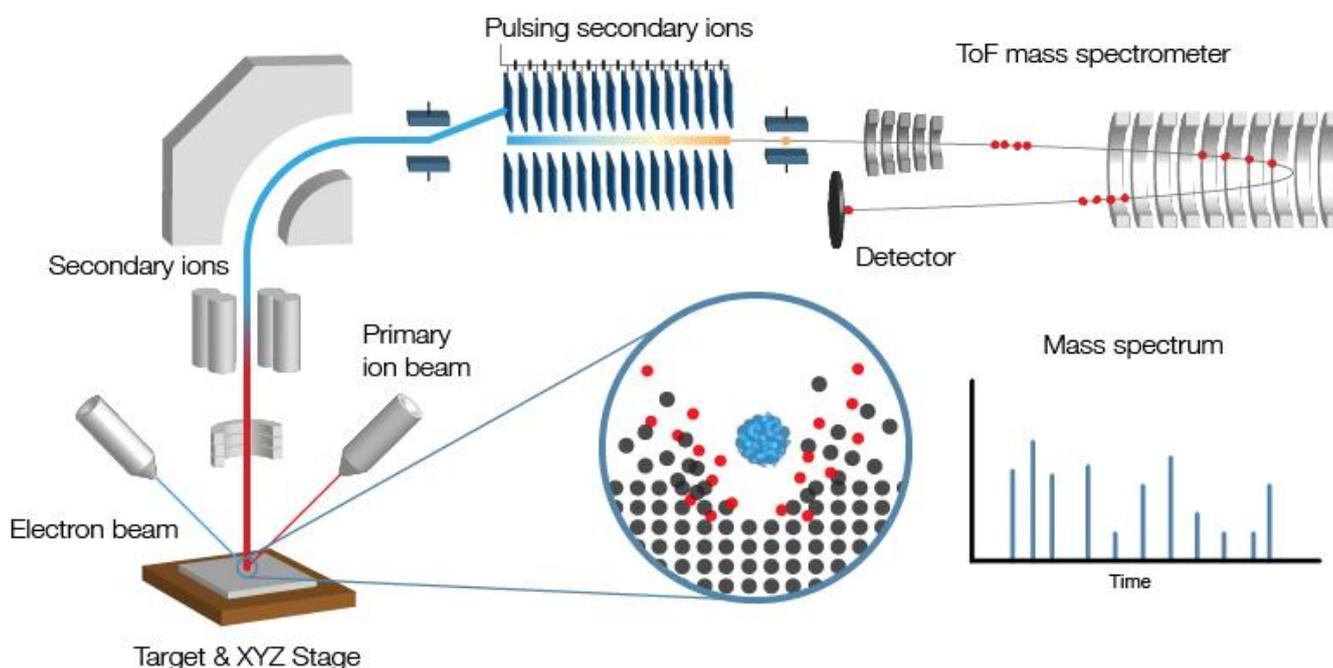
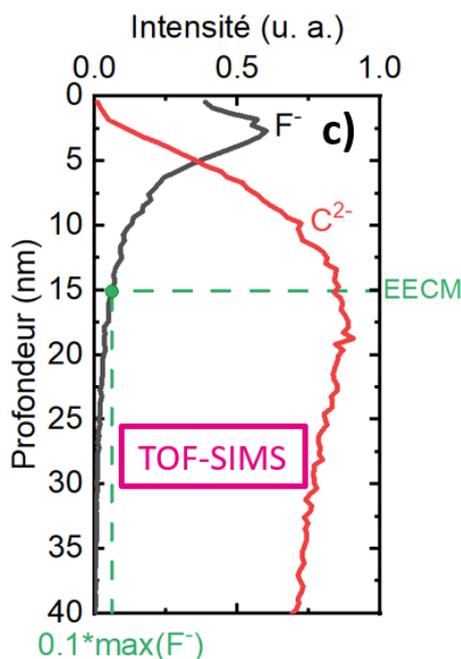


Figure 3.2 – Schéma du principe de fonctionnement des mesures TOF-SIMS ([webmaster 2022](#)).

Toujours sur les substrats sans motifs, nous avons caractérisé la composition et l'épaisseur de la couche modifiée présente à la surface de la résine après gravure par spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS). La méthode de mesure TOF-SIMS consiste à bombarder localement un échantillon de résine avec un faisceau d'ions primaires<sup>p</sup>, pulvérisant ainsi la surface et rejetant dans la chambre des ions secondaires qui peuvent ensuite être captés par un spectromètre de masse (cf. figure 3.2). Cette technique permet de détecter les espèces présentes dans un matériau. Néanmoins, elle n'est pas quantitative car certaines espèces sont plus faciles à détecter que d'autres et engendrent donc un signal élevé, même si elles sont minoritaires dans le matériau. Les courbes obtenues pour différentes espèces ne peuvent donc pas être comparées.

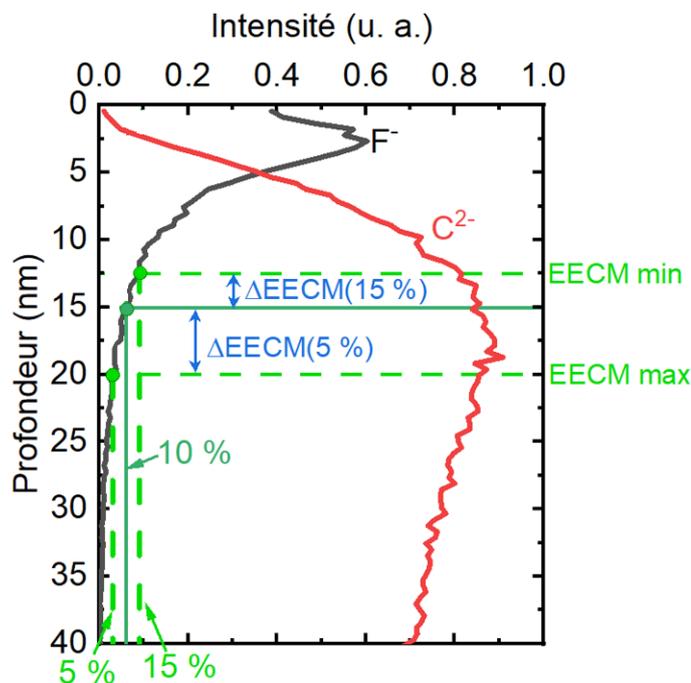
Les résultats de ces mesures sont présentés sous la forme de profils d'intensité en fonction de la profondeur, comme illustré dans la figure 3.3 (signaux obtenus pour les ions  $F^-$  et  $C^{2-}$ ). Ces courbes permettent de déterminer l'épaisseur expérimentale de la couche modifiée par la gravure (appelée EECM ci-après), que nous définissons comme la profondeur pour laquelle l'intensité du signal de  $F^-$  implanté atteint 10 % de son maximum. En utilisant cette définition, on trouve par exemple une épaisseur expérimentale de 15 nm pour les données présentées dans la figure 3.3.



**Figure 3.3** – Intensité mesurée par TOF-SIMS pour les ions  $F^-$  et  $C^{2-}$  sur le substrat de résine pleine plaque. Les courbes vertes permettent de visualiser comment est calculée l'épaisseur expérimentale de la couche modifiée. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

Notons néanmoins que définir l'épaisseur de couche modifiée comme la profondeur où le signal TOF-SIMS de  $F^-$  atteint 10 % de son maximum est un choix arbitraire. Pour estimer l'incertitude associée à ce choix, nous avons calculé les épaisseurs que nous obtiendrions en considérant 5 % et 15 % du maximum de ce signal (cf. figure 3.4). Nous obtenons alors des épaisseurs de 20.5 nm (pour 5 %) et de 12.9 nm (pour 15 %) qui nous permettent d'estimer une incertitude sur notre mesure de l'EECM.

<sup>p</sup> Ions d'argon dans l'appareil utilisé.

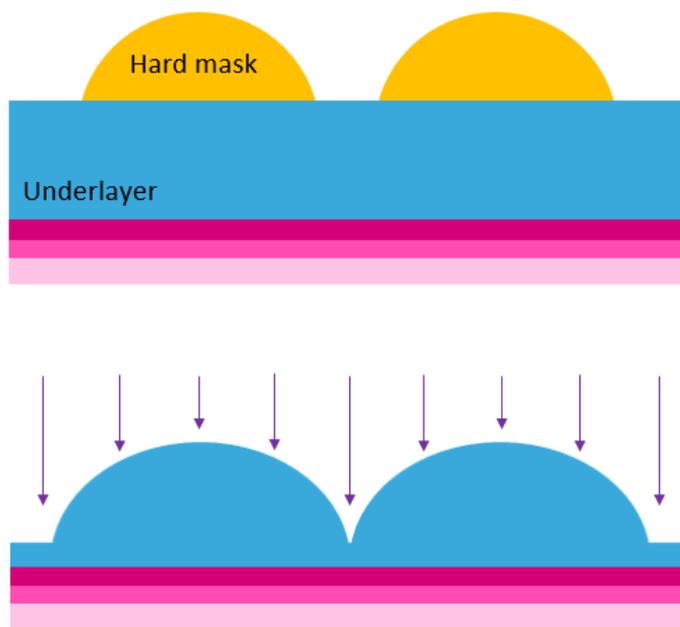


**Figure 3.4** – Intensité mesurée par TOF-SIMS pour les ions  $F^-$  et  $C^{2-}$  sur le substrat de résine pleine plaque. Les courbes vertes claires permettent de visualiser comment est estimée l'incertitude sur l'épaisseur expérimentale de la couche modifiée. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

## 3.2 Substrats nanostructurés (Gravure des microlentilles)

### 3.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les substrats nanostructurés avec des microlentilles contiennent deux résines aux compositions et propriétés légèrement différentes : le masque dur (appelé hard mask, mis en forme par fluage thermique) qui forme la microlentille à transférer, et l'underlayer qui forme le substrat sous-jacent. Le masque dur étant transféré dans le substrat lors de la gravure, il reste uniquement de la résine underlayer sur la plaque à la fin de celle-ci, comme le montre schématiquement la figure 3.5.



**Figure 3.5** – Représentation schématique de l'évolution du profil de la microlentille lors de la gravure.

Les profils expérimentaux de microlentilles en coupe présentés par la suite sont caractérisés par microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique d'imagerie permet de mesurer la topographie ou la composition d'une surface en bombardant celle-ci avec un faisceau d'électrons (cf. Figure 3.6). L'interaction entre ce faisceau et l'échantillon génère des électrons secondaires qui sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal dépend à la fois de la nature de l'échantillon, qui détermine le rendement en électrons secondaires, et de la topographie au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Dans les images MEB de profils de microlentilles, le contraste provient de la différence de composition entre les résines utilisées et le matériau encapsulant ces résines. Ceci nous permet d'obtenir des vues en coupe des profils des microlentilles avant et après gravure. Les différences de composition entre la résine du masque dur et la résine underlayer ne sont en revanche pas assez prononcées pour nous permettre de les différencier sur les vues en coupe expérimentales. Notons enfin que ces profils sont mesurés au centre de la lentille dans le plan mis en évidence en rouge sur la figure 3.6b.

A partir des vues en coupe des profils mesurés, nous déterminons la hauteur et la largeur expérimentales de la microlentille. Ces deux quantités sont mesurées sur trois microlentilles adjacentes (cf. figure 3.7), ce qui permet d'estimer les incertitudes associées à la mesure MEB en utilisant l'intervalle à 99 % calculé avec la formule 3.2. Néanmoins, ce calcul ne prend pas en compte l'incertitude sur le plan de découpe. Il est en effet possible que le substrat soit découpé dans un plan légèrement décalé ou pivoté par rapport au plan idéal de la figure 3.6b. Une fois la hauteur et la largeur mesurées après gravure, ces quantités sont divisées par la hauteur et la largeur initiales et seuls les changements de ces quantités durant la gravure sont étudiés.

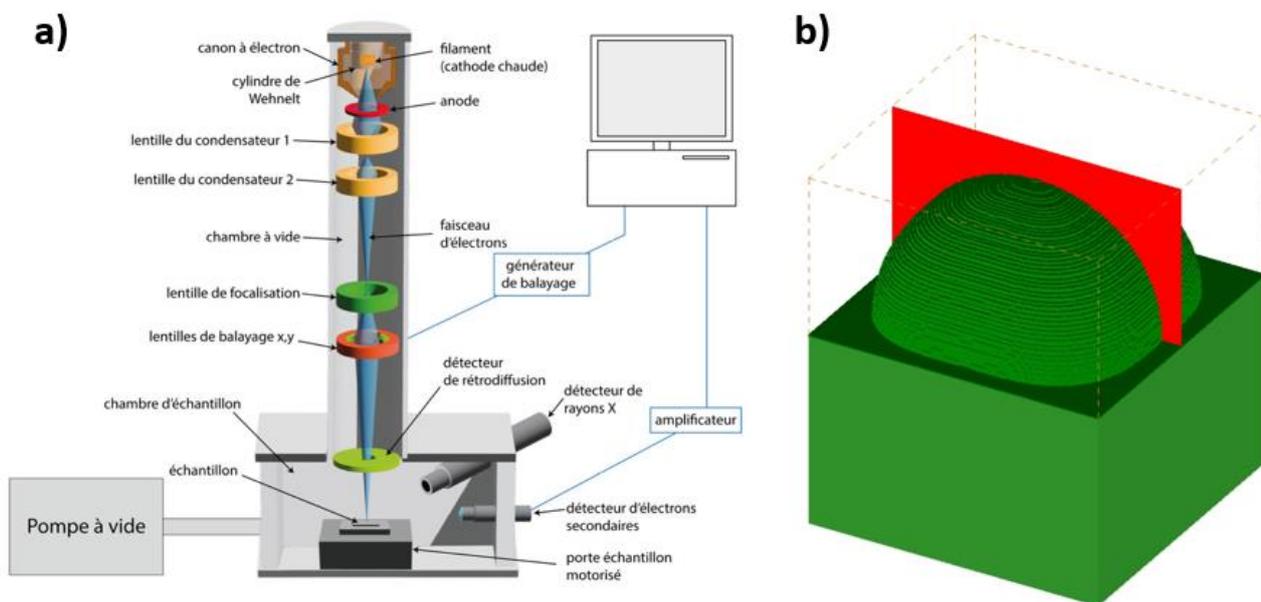


Figure 3.6 – a) Schéma du principe de fonctionnement des mesures MEB (Alexandre et al. 2023), b) Plan de coupe de la microlentille observé lors des mesures MEB.

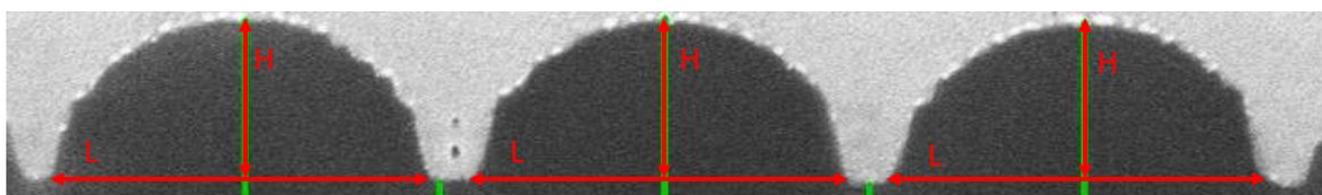


Figure 3.7 – Illustration de la mesure de la hauteur et de la largeur expérimentales sur trois microlentilles adjacentes. (CF<sub>4</sub>, 250 sccm, p=30 mTorr, P<sub>LF</sub>=500 W, P<sub>HF</sub>=1000 W)

### 3.2.2 Méthode de comparaison simulation / expérience

Les profils de microlentilles simulés et expérimentaux sont comparés par superposition du profil numérique et du profil expérimental, comme on peut le voir sur la figure 3.8. Le profil numérique initial, en bleu, est tracé par-dessus l'image MEB du profil expérimental initial. Les rectangles blancs cachent les dimensions exactes des microlentilles expérimentales qu'STMICROELECTRONICS ne souhaite pas communiquer. Néanmoins, avant d'arriver à ce résultat, nous avons besoin de redimensionner les images MEB. En effet, les microlentilles simulées ont des dimensions plus petites que celles des microlentilles réelles (cf. section 6.2.4). La largeur et la hauteur indiquées sur les axes correspondent au profil simulé, un facteur de proportionnalité  $\lambda$  permettant de passer de ces valeurs simulées aux valeurs réelles<sup>9</sup>. Dans notre cas, ce facteur  $\lambda$  a une valeur comprise entre 1 et 10.

Le facteur de proportionnalité  $\lambda$  utilisé dans notre simulation a été choisi de manière à minimiser la taille de la microlentille simulée, tout en conservant une taille assez importante pour que les phénomènes physiques impactant la gravure soient simulés correctement. En effet, la taille maximale du domaine de simulation (et donc de la microlentille simulée) est limitée par la taille des fichiers de sorties du MCFPM, mais il existe aussi une taille minimale pour simuler correctement la physique de la gravure. Par exemple, en choisissant un facteur  $\lambda$  trois fois plus important, la hauteur de la microlentille simulée serait divisée par trois, soit environ 33 nm. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche modifiée par la gravure ( $\approx 5 - 15$  nm) deviendrait importante par rapport à la taille de la microlentille, ce qui nous éloignerait du cas réel où ces quelques nanomètres de couche modifiée sont en fait très inférieurs à la hauteur réelle de la microlentille. Avec une hauteur de microlentille simulée initiale de 100 nm, l'épaisseur de la couche modifiée est environ dix fois plus petite que cette hauteur simulée, ce ratio se rapprochant plus des dimensions mises en jeu dans le cas expérimental.

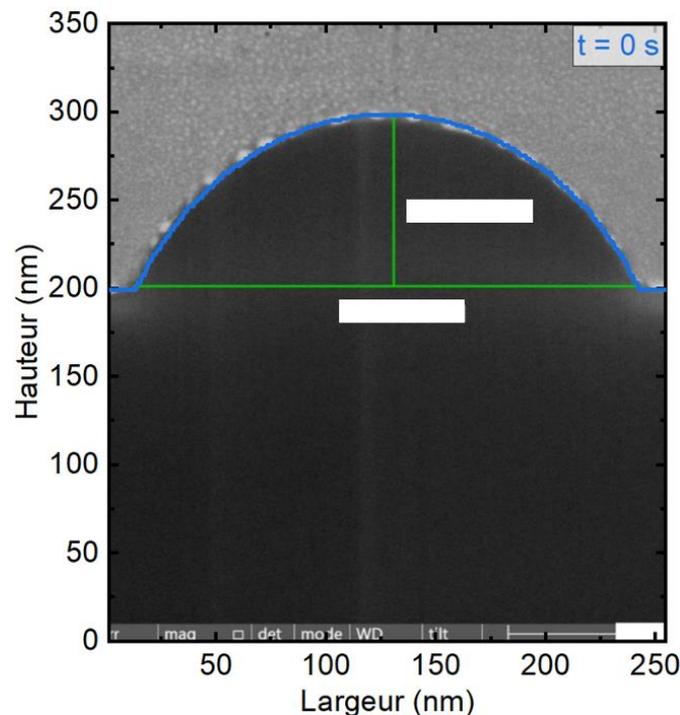
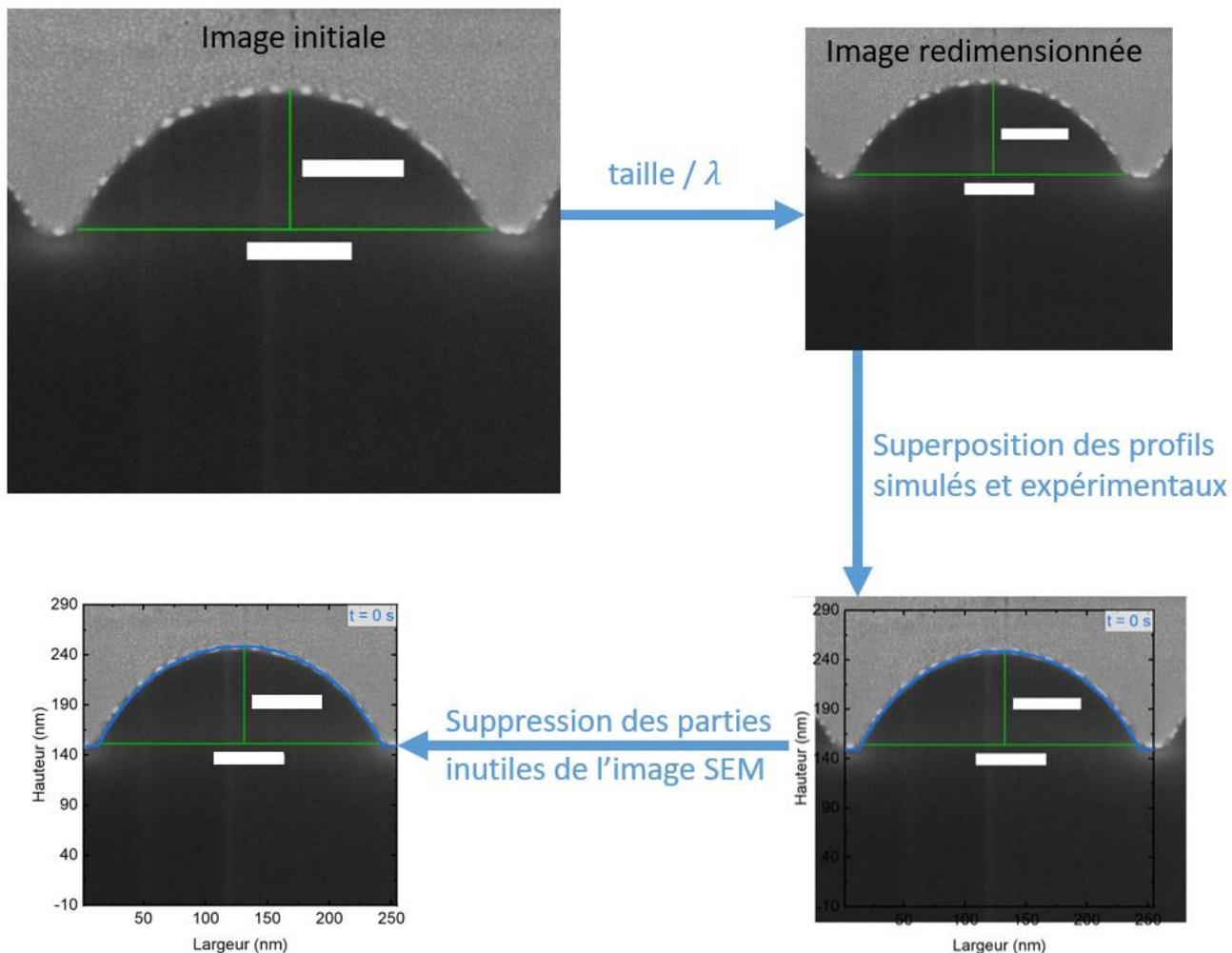


Figure 3.8 – Profil initial simulé (bleu) de la microlentille superposé à une image MEB du profil initial expérimental.

<sup>9</sup> Dans notre cas, le profil initial de la microlentille simulée fait 100 nm de haut. Si le profil initial de la microlentille expérimentale faisait 1  $\mu\text{m}$  de haut, il faudrait multiplier l'axe y par  $\lambda = 1000 / 100 = 10$  pour passer de la hauteur simulée à la hauteur expérimentale. L'axe x peut être multiplié par le même facteur  $\lambda$  pour passer aux valeurs de largeur réelle. Donc dans le cas où  $\lambda = 10$ , les dimensions initiales de la microlentille réelle seraient une hauteur de 1000 nm pour une largeur de 2320 nm car la microlentille simulée fait 100 nm de hauteur pour 232 nm de largeur.

Pour comparer le profil simulé et expérimental dans la figure 3.8, l'image MEB a donc été redimensionnée en utilisant le facteur  $\lambda$ . Elle a ensuite été superposée au profil simulé, puis les parties inutiles de l'image ont été supprimées. Cette procédure a été automatisée par un programme Python et est illustrée dans la figure 3.9 pour un  $\lambda$  de 1.5.



**Figure 3.9** – Illustration de la méthode utilisée pour comparer les profils expérimentaux et simulés. Toutes ces étapes sont automatisées à l'aide d'un programme Python. Pour cet exemple,  $\lambda = 1.5$ .

# Chapitre 4

## Simulation d'un plasma $\text{CF}_4$ dans un réacteur CCP double fréquence

### 4.1 Motivations et objectifs de l'étude

Dans ce chapitre, nous étudierons les résultats du module plasma (sous-modules PM, EETM et FKM), qui utilise un modèle hybride de type "Fluide-EEDF" pour simuler le réacteur et le plasma. Ces résultats seront ensuite mis à profit dans le prochain module (PCMCM) pour calculer les fonctions de distribution en angle et en énergie des espèces impactant le substrat. L'étude présentée dans ce chapitre nous permettra de comprendre l'impact des conditions opératoires (puissances RF basse et haute fréquences, pression, conditions aux parois, etc.) sur la structure et les caractéristiques du plasma (composition ionique et radicalaire, température électronique, etc.). Pour valider nos simulations, nous comparons nos résultats à ceux rapportés dans la littérature. En effet, le réacteur industriel étudié dans cette étude étant utilisé pour la production de produits vendus par STMicroelectronics, nous ne pouvions pas mettre en place les diagnostics nécessaires à la mesure directe des paramètres plasma (densité, température, potentiel électrique, etc.) dans cette chambre de gravure. Notons qu'une des particularités de ce réacteur par rapport à ceux étudiés dans la littérature est la proximité des deux fréquences utilisées (13.56 et 40.68 MHz). Ces fréquences sont seulement séparées par un facteur 3, contre un facteur 10 dans des réacteurs CCP plus classiques, ce qui entraîne de possibles couplages entre leurs effets sur le plasma. Une autre particularité de ce réacteur est la possibilité de chauffer ses parois à haute température pour éviter l'encrassement de la chambre. Cette haute température des parois signifie que l'on peut a priori ignorer les réactions de recombinaison d'espèces chimiques sur les parois du réacteur, ce qui impacte significativement la composition du plasma. Nous commencerons par présenter les conditions de simulation utilisées (4.2), en particulier les gammes de paramètres opératoires explorées (4.2.1), et nous reviendrons sur les spécificités du set de réactions utilisé pour décrire la chimie du plasma  $\text{CF}_4$  (4.2.2). Nous étudierons ensuite un cas de référence (4.3), avant d'examiner l'impact des conditions opératoires (puissances RF  $P_{\text{LF}}$  et  $P_{\text{HF}}$ , pression  $p$ , etc.) sur le plasma, en différents points du réacteur (4.4). Nous présenterons finalement nos conclusions dans la partie 4.5.

### 4.2 Conditions de simulation

Comme décrit en détail dans le chapitre 2, le module plasma utilise un modèle hybride de type "Fluide-EEDF" pour simuler le réacteur et le plasma (cf. partie 2.1). Pour un réacteur CCP double fréquence, il est constitué de trois sous-modules : le Power Module (PM) qui gouverne les valeurs des tensions RF en fonction des puissances RF précisées par l'utilisateur, le Fluid Kinetic Module (FKM) qui gère la partie fluide du plasma, et enfin l'Electron Energy Transport Module (EETM) qui s'occupe de calculer l'EEDF et les coefficients de transports électroniques. Ce module prend comme paramètres d'entrée la géométrie du réacteur, les conditions opératoires (chimie du gaz, pression, puissances RF, etc.) et un set de réactions chimiques (en volume et en surface) qui régit les interactions entre les espèces présentes dans le plasma et avec les parois.

## 4.2.1 Paramètres opératoires

La géométrie du réacteur ainsi que les propriétés et la température des différentes surfaces ont été décrites dans la section 2.1.1. Pour rappel, le réacteur simulé est un réacteur CCP double fréquence (13.56 MHz et 40.68 MHz) utilisé pour graver des substrats de 300 mm, dont le schéma est rappelé dans la figure 4.1. Le porte-substrat et l'électrode sur laquelle il repose sont maintenus en dessous de 20 °C, tandis que les autres surfaces en contact avec le plasma sont chauffées à une température de plus de 100 °C. Aucun substrat n'est présent sur le porte-substrat dans ces simulations de la phase gazeuse : il n'y a donc pas de modélisation de gravure pouvant renvoyer des produits de gravure dans le plasma. L'écart entre l'électrode alimentée par la RF et le haut de la chambre, couramment appelé « gap », est de 5 cm. Le volume de plasma simulé est discrétisé en mailles de taille  $\Delta r = 0.25 \text{ cm}$  et  $\Delta z = 0.125 \text{ cm}$ .

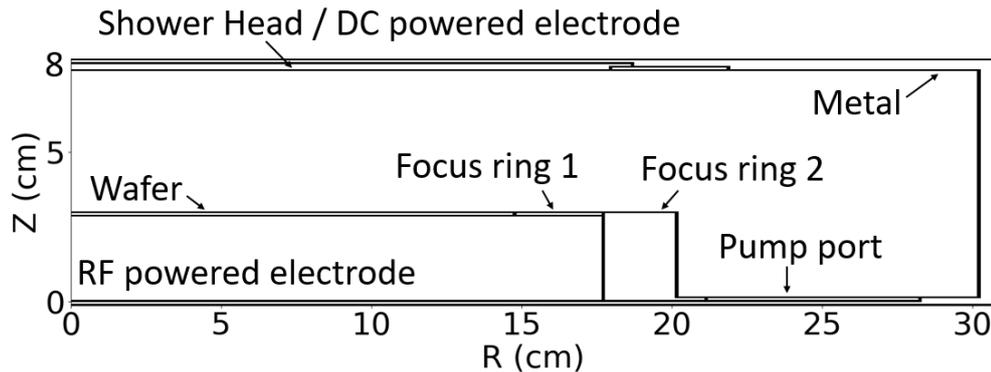


Figure 4.1 - Schéma du réacteur CCP double fréquence utilisé dans cette étude.

Le flux de  $\text{CF}_4$  injecté dans la chambre est de 250 sccm. Dans nos conditions de référence, la puissance associée à la basse fréquence est  $P_{LF} = 500 \text{ W}$ , la puissance associée à la haute fréquence est  $P_{HF} = 1000 \text{ W}$  et la pression est  $p = 30 \text{ mTorr}$ . Pour notre étude paramétrique,  $P_{LF}$  varie entre 100 et 900 W par palier de 200 W<sup>r</sup>,  $P_{HF}$  varie entre 100 et 1500 W<sup>s</sup> et  $p$  varie entre 30 et 200 mTorr<sup>t</sup>. Ces valeurs ont été choisies pour couvrir une large gamme de conditions opératoires associées à la gravure des microlentilles dans le réacteur. Dans nos simulations en chimie  $\text{CF}_4$ , nous faisons varier les puissances RF, car ce sont ces paramètres qui sont utilisés chez STMicroelectronics pour contrôler le flux et l'énergie des ions dans le réacteur. Cependant, il est important de noter que l'expérimentateur peut également choisir de contrôler directement les tensions RF appliquées à l'électrode alimentée, plutôt que les puissances. Lorsque nous indiquerons les conditions opératoires utilisées dans les études rapportées dans la littérature, nous emploierons donc les abréviations  $P_{RF}$  et  $V_{RF}$  de manière interchangeable, en fonction du choix effectué par les auteurs auxquels nous comparons notre travail.

## 4.2.2 Set de réactions plasma

La création et la destruction d'espèces réactives dans le plasma de  $\text{CF}_4$  provient de divers mécanismes : des réactions en volume dans la phase gazeuse et des réactions de surface sur les parois du réacteur et le substrat. Le set de réactions en volume utilisé dans cette étude a été détaillé dans les tableaux 2.III et 2.IV. Il est adapté du set de réactions utilisé par Zhao et al. pour la simulation d'un plasma d'Ar/ $\text{CF}_4$  (Zhao et al. 2012). Notre set réactionnel se distingue de ceux décrits dans la littérature par deux caractéristiques majeures : il n'inclut ni réactions de recombinaison radicalaire, de gravure ou de dépôt en surface, ni d'espèce intermédiaire de type  $\text{C}_2\text{F}_y$  dans la phase gazeuse.

<sup>r</sup>  $P_{LF} \in \{100, 300, 500, 700, 900\} \text{ W}$

<sup>s</sup>  $P_{HF} \in \{100, 500, 1000, 1500\} \text{ W}$

<sup>t</sup>  $p \in \{30, 60, 100, 200\} \text{ mTorr}$

## Réactions de surface

En pratique, le fait de ne pas inclure de réactions chimiques en surface (ex : recombinaison radicalaire ou dépôt sur les parois du réacteur, gravure d'un substrat, etc.) dans notre set de réactions signifie que lorsque nous résolvons nos équations fluides, nous n'incluons pas de termes spécifiques de création ou de perte pour nos espèces à l'interface plasma-surface. Tout se passe alors comme si chaque espèce neutre impactant une surface était immédiatement réémise par cette surface sans que sa nature soit modifiée, tandis que les ions sont neutralisés et reviennent dans la phase gazeuse en tant que neutres<sup>u</sup>. Ce choix s'explique par le fait que, dans nos conditions de référence, les parois de notre réacteur, y compris le porte-substrat, sont composées d'un matériau peu réactif et que l'ensemble des surfaces en contact avec le plasma (à l'exception du porte-substrat maintenu en dessous de 20 °C) est chauffé à plus de 100 °C. En effet, un article de Kota et al. étudiant la recombinaison de Cl en Cl<sub>2</sub> sur des parois constituées de divers matériaux montre que ce coefficient de recombinaison devient proche de zéro au-dessus de 100 °C pour tous les matériaux étudiés ([Kota et al. 1998](#)). L'absence de réactions chimiques de surface dans notre set réactionnel est donc justifiée par nos conditions opératoires particulières et joue un rôle important dans la composition du plasma, comme nous le verrons dans la section [4.3.1](#).

### Espèces intermédiaires (C<sub>2</sub>F<sub>y</sub>) non considérées

Certains sets de réactions utilisés pour simuler les plasmas de CF<sub>4</sub> incluent des espèces comme le C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> et C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>. Comme discuté dans le chapitre 1 (cf. section [1.3.3](#)), des études expérimentales ont montré que la composition des plasmas fluorocarbonés dépend fortement de leur concentration en fluor, et notamment du rapport F/C en phase gazeuse. Plus précisément, la présence de molécules intermédiaires C<sub>2</sub>F<sub>y</sub> (ioniques ou radicalaires) a été majoritairement détectée dans des conditions pauvres en fluor ([Cunge et Booth 1999](#)). Pour savoir si nous devons inclure ces espèces dans notre set réactionnel, nous avons simulé notre plasma de CF<sub>4</sub> pour nos conditions opératoires de référence (cf. section [4.2.1](#)) en incluant ces espèces intermédiaires, ou non, dans le set. Les espèces additionnelles sont les radicaux C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> et les ions C<sub>2</sub>F<sub>y</sub><sup>+</sup> associés à ces espèces radicalaires, ainsi que la molécule C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. Les réactions ajoutées pour cette étude spécifique sont données dans les tableaux [4.I](#) et [4.II](#).

**Tableau 4.I, Réactions électroniques (e-M) ajoutées à la simulation**

n°	Réaction	Energie de seuil (eV)	Référence pour la section efficace
A1	$e + C_2F_6 \rightarrow CF_3 + CF_3 + e$	12.3	<a href="#">(Christophorou et Bouldin 1987)</a>
A2	$e + C_2F_6 \rightarrow CF_3^+ + CF_3 + e + e$	14.2	<a href="#">(Christophorou et Bouldin 1987)</a>
A3	$e + C_2F_6 \rightarrow CF_3^- + CF_3$	2.49	<a href="#">(Christophorou et Bouldin 1987)</a>
A4	$e + C_2F_6 \rightarrow F + C_2F_5$	2.49	<a href="#">(Christophorou et Bouldin 1987)</a>
A5	$e + C_2F_4 \rightarrow CF_2 + CF_2 + e$	5	<a href="#">(Yoshida et al. 2002)</a>
A6	$e + C_2F_4 \rightarrow C_2F_4^+ + e + e$	9.89	<a href="#">(Yoshida et al. 2002)</a>
A7	$e + C_2F_4 \rightarrow CF^+ + CF_3 + e + e$	17.68	<a href="#">(Yoshida et al. 2002)</a>
A8	$e + C_2F_5 \rightarrow CF_3 + CF_2 + e$	12.3	<a href="#">(Christophorou et Bouldin 1987)</a>
A9	$e + C_2F_5 \rightarrow CF_3^+ + CF_2 + e + e$	14.5	<a href="#">(Christophorou et Bouldin 1987)</a>
A10	$e + C_2F_5 \rightarrow C_2F_5^+ + e + e$	12.5	<a href="#">(Christophorou et Bouldin 1987)</a>

<sup>u</sup> Par exemple, un CF<sub>3</sub><sup>+</sup> impactant une surface revient dans le plasma en tant que CF<sub>3</sub>.

**Tableau 4.II, Réactions entre espèces massives (M-M) ajoutées à la simulation**

n°	Réaction	A (cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	n	E <sub>a</sub> (eV)	Référence pour A, n et E <sub>a</sub>
A23	CF <sub>3</sub> + CF <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	8.30E-12	0	0	<a href="#">(Ryan et Plumb 1986)</a>
A24	CF <sub>3</sub> + CF <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	1.00E-12	0	0	<a href="#">(Ryan et Plumb 1986)</a>
A25	CF <sub>3</sub> + CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + E	1.00E-10	0	0	Estimation
A26	CF <sub>2</sub> + CF <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	7.21E-14	0	0	<a href="#">(Ryan et Plumb 1986)</a>
A27	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>4</sub>	2.50E-12	0	0	<a href="#">(Morris et al. 1992)</a>
A28	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>3</sub>	3.50E-11	0	0	Estimation
A29	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + CF <sup>+</sup> → CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	2.00E-10	0	0	<a href="#">(Morris et al. 1992)</a>
A30	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + F <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> + F <sub>2</sub>	1.00E-09	0	0	Estimation
A31	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + F <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> + F	3.50E-16	0	0	<a href="#">(Orkin et Chaikin 1982)</a>
A32	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.00E-09	0	0	Estimation
A33	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + F → CF <sub>3</sub> + CF <sub>2</sub>	4.00E-11	0	0	<a href="#">(Ryan et Plumb 1986)</a>
A34	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>2</sub>	1.00E-09	0	0	<a href="#">(Morris et al. 1993)</a>
A35	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + CF <sup>+</sup> → CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> + CF + CF	2.60E-10	0	0	<a href="#">(Morris et al. 1993)</a>
A36	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + F <sub>2</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> + F <sub>2</sub>	1.00E-10	0	0	Estimation
A37	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + F <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> + F	1.00E-09	0	0	Estimation
A38	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup>	4.00E-09	0	0	Estimation
A39	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> + F → CF <sub>3</sub> + CF <sub>3</sub>	1.00E-11	0	0	<a href="#">(Ryan et Plumb 1986)</a>
A40	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> + F <sub>2</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> + F <sub>2</sub>	1.00E-10	0	0	Estimation
A41	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> + F <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> + F <sub>2</sub>	1.00E-09	0	0	Estimation
A42	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> → CF <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1.00E-07	0	0	Estimation
A43	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> → CF + CF <sub>2</sub> + F <sub>2</sub>	8.20E-08	0	0	<a href="#">(Font et al. 2002)</a>
A44	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> → CF <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	1.00E-07	0	0	Estimation
A45	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> → F + C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	9.00E-08	0	0	Estimation

Nous avons ensuite comparé les densités ioniques, électroniques et radicalaires au centre<sup>v</sup> du plasma simulé avec ou sans espèces intermédiaires, pour voir l'impact du choix des espèces sur la composition du plasma. La figure 4.2a montre les densités des espèces ioniques au centre du plasma pour une simulation avec ou sans espèces intermédiaires C<sub>2</sub>F<sub>y</sub>. Sur cette figure, on peut voir que les densités des espèces ioniques ajoutées (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> et C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>) sont très faibles devant les densités des ions présents dans les deux plasmas. Plus précisément, la densité de C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> représente seulement 0.8 % de la densité ionique totale et la densité de C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup> est insignifiante (deux ordres de grandeurs plus faible que la densité de C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>). Sur cette même figure, on peut voir que les densités des autres ions positifs présents dans les deux plasmas varient peu. En effet, la densité d'ion positif totale varie seulement de 2 % entre les deux plasmas. De même, la densité d'ions négatifs et la densité électronique diffèrent seulement de 3 et 5 % respectivement.

<sup>v</sup> Au centre du plasma signifie z = 5.45 cm (mi-hauteur) et r = 2.5 cm (proche du centre du substrat).

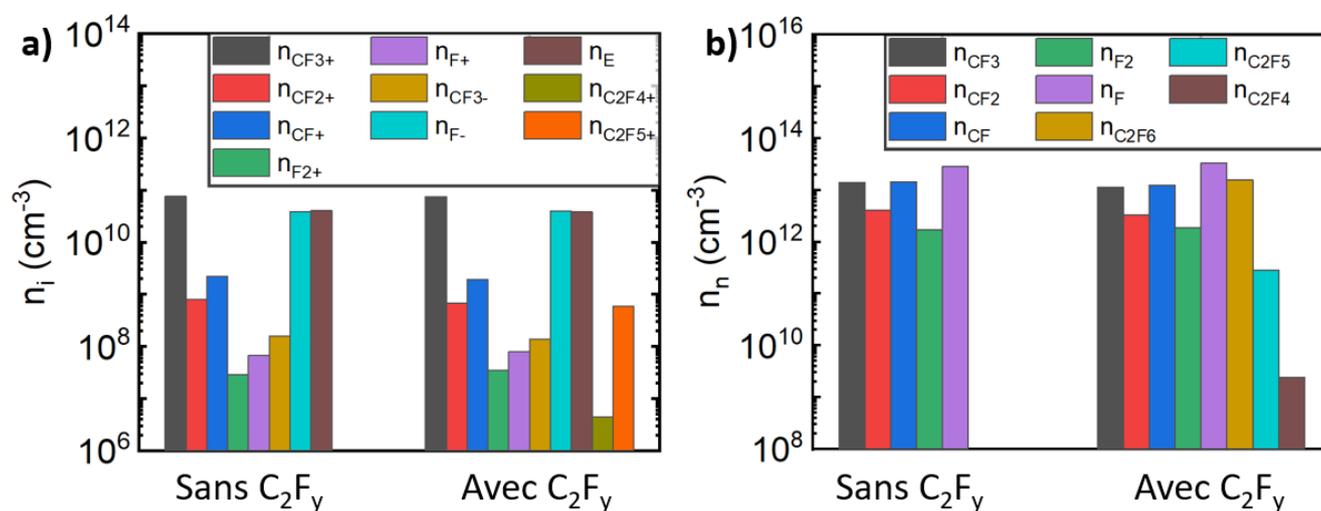


Figure 4.2 - Compositions a) ionique et b) radicalaire au centre du plasma, selon qu'on ait inclus les espèces intermédiaires<sup>w</sup> C<sub>2</sub>F<sub>y</sub>, ou non, dans la simulation. (CF<sub>4</sub>, 250 sccm, p=30 mTorr, P<sub>LF</sub>=500 W, P<sub>HF</sub>=1000 W)

Sur la figure 4.2b, on peut observer les densités des espèces radicalaires au centre du plasma pour une simulation avec ou sans espèces intermédiaires C<sub>2</sub>F<sub>y</sub>. Cette figure montre que les densités de C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> et C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> sont faibles devant les densités des autres espèces radicalaires, ils n'auront donc pas une grande influence sur le plasma. Au contraire, la densité de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> est au même niveau que nos radicaux principaux, mais C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> est une espèce moléculaire qui ne participe pas à la gravure (comme CF<sub>4</sub>). Malgré sa densité élevée, nous avons donc fait le choix de négliger cette espèce.

Les espèces intermédiaires ajoutées (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> et C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>) ont dans l'ensemble des densités faibles par rapport aux autres espèces du plasma, et les densités de ces dernières ne sont pas modifiées de manière significative par l'ajout des espèces C<sub>2</sub>F<sub>y</sub>. Il nous a donc semblé raisonnable de ne pas inclure ces espèces dans nos simulations.

### 4.3 Etude d'un cas de référence

Tableau 4.III, Conditions opératoires de notre cas de référence

p (mTorr)	LF (MHz)	HF (MHz)	P <sub>LF</sub> (W)	P <sub>HF</sub> (W)	CF <sub>4</sub> (SCCM)
30	13.56	40.68	500	1000	250

Nous allons à présent analyser les résultats obtenus lors de la simulation plasma de notre cas de référence. Cette simulation met en œuvre la configuration du réacteur ainsi que le jeu de réactions collisionnelles présentés dans les sections antérieures. Les conditions opératoires utilisées pour notre cas de référence sont données dans la tableau 4.III. La pression est fixée à p = 30 mTorr, la puissance associée à la basse fréquence est P<sub>LF</sub> = 500 W, la puissance associée à la haute fréquence est P<sub>HF</sub> = 1000 W et le débit de CF<sub>4</sub> introduit dans la chambre est fixé à 250 sccm. Dans cette section, nous étudierons tout d'abord les compositions ionique et radicalaire du plasma ainsi que la répartition spatiale des différentes espèces dans le réacteur. Nous verrons ensuite les répartitions spatiales de la température électronique, de la température du gaz et du potentiel électrique. Nous finirons par expliquer la méthode utilisée pour estimer l'épaisseur moyenne de la gaine plasma. Pour chacun de ces paramètres plasma, quand cela sera possible, nous comparerons nos résultats à la littérature existante. Dans la prochaine section, nous ferons une étude paramétrique qui permettra de déterminer les variations des paramètres plasma en fonction des conditions opératoires (p, P<sub>LF</sub>, P<sub>HF</sub>).

<sup>w</sup> Espèces C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> et C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>.

### 4.3.1 Composition du plasma

La composition ionique au centre du plasma est donnée dans la figure 4.3. On observe sur cette figure que l'ion positif majoritaire dans notre plasma est  $\text{CF}_3^+$  ( $\sim 95\%$  de la densité d'ions positifs totale  $n_i^+$ ). Ainsi, les caractéristiques liées à cet ion, telles que son flux et son IEDF au niveau du porte-substrat, seront prédominantes dans le procédé de gravure des microlentilles. Les autres ions présents sont  $\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{F}^+$  et  $\text{F}_2^+$ , classés par ordre décroissant de densité. Le fait que  $\text{CF}_3^+$  soit l'ion dominant est en accord avec des résultats obtenus expérimentalement par spectrométrie de masse par Schwarzenbach et al. dans un plasma de pur  $\text{CF}_4$  (Schwarzenbach et al. 1999)<sup>x</sup>, et par Proshina et al. en  $\text{Ar}/\text{CF}_4 = 0.5/0.5$  ( $\sim 90\%$  de  $n_i^+$ ) (Proshina et al. 2017)<sup>y</sup>. On peut aussi voir sur cette figure que la densité d'ions négatifs  $\text{F}^-$  est très supérieure à la densité de  $\text{CF}_3^-$  ( $\times 2.43$ ), en accord avec les simulations fluides 2D de Zhang et al. (Zhang et al. 2012)<sup>z</sup> et les mesures (par spectrométrie de masse quadripolaire) de Teii et al. dans un plasma de pur  $\text{CF}_4$  (Teii et al. 2000)<sup>aa</sup>. La densité de  $\text{F}^-$  pour notre cas de référence est d'environ  $3.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  au centre du plasma. Cette valeur est proche de celle mesurée expérimentalement par Booth et al. dans un réacteur CCP double fréquence (2-27 MHz) en  $\text{Ar}/\text{CF}_4 = 160/36 \text{ sccm}$ , qui est de  $1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (Booth et al. 2006)<sup>bb</sup>. Dans nos conditions, l'électronégativité est de l'ordre de  $\alpha = 0.97$ .

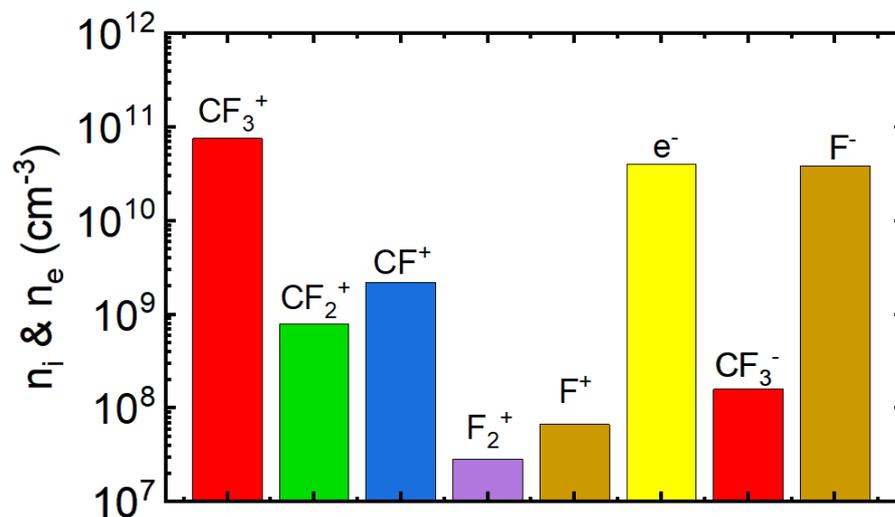


Figure 4.3 - Composition ionique au centre du plasma pour notre cas de référence. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30 \text{ mTorr}$ ,  $P_{\text{LF}}=500 \text{ W}$ ,  $P_{\text{HF}}=1000 \text{ W}$ )

La figure 4.4 montre la répartition spatiale des espèces chargées au sein du réacteur. Dans notre cas de référence, les densités de ces espèces atteignent leur maximum à mi-hauteur entre les deux électrodes ( $Z \approx 5.5 \text{ cm}$ ). Dans la direction radiale, ce maximum est situé au bord du substrat ( $R \approx 13 \text{ cm}$ ). Des profils radiaux

<sup>x</sup> Conditions opératoires de Schwarzenbach et al. pour les résultats expérimentaux (spectrométrie de masse) qui nous intéressent: Réacteur CCP simple fréquence (13.56 MHz), chimie pure  $\text{CF}_4$ ,  $p = 50\text{-}200 \text{ mTorr}$ ,  $P_{\text{RF}} = 100 \text{ W}$ .

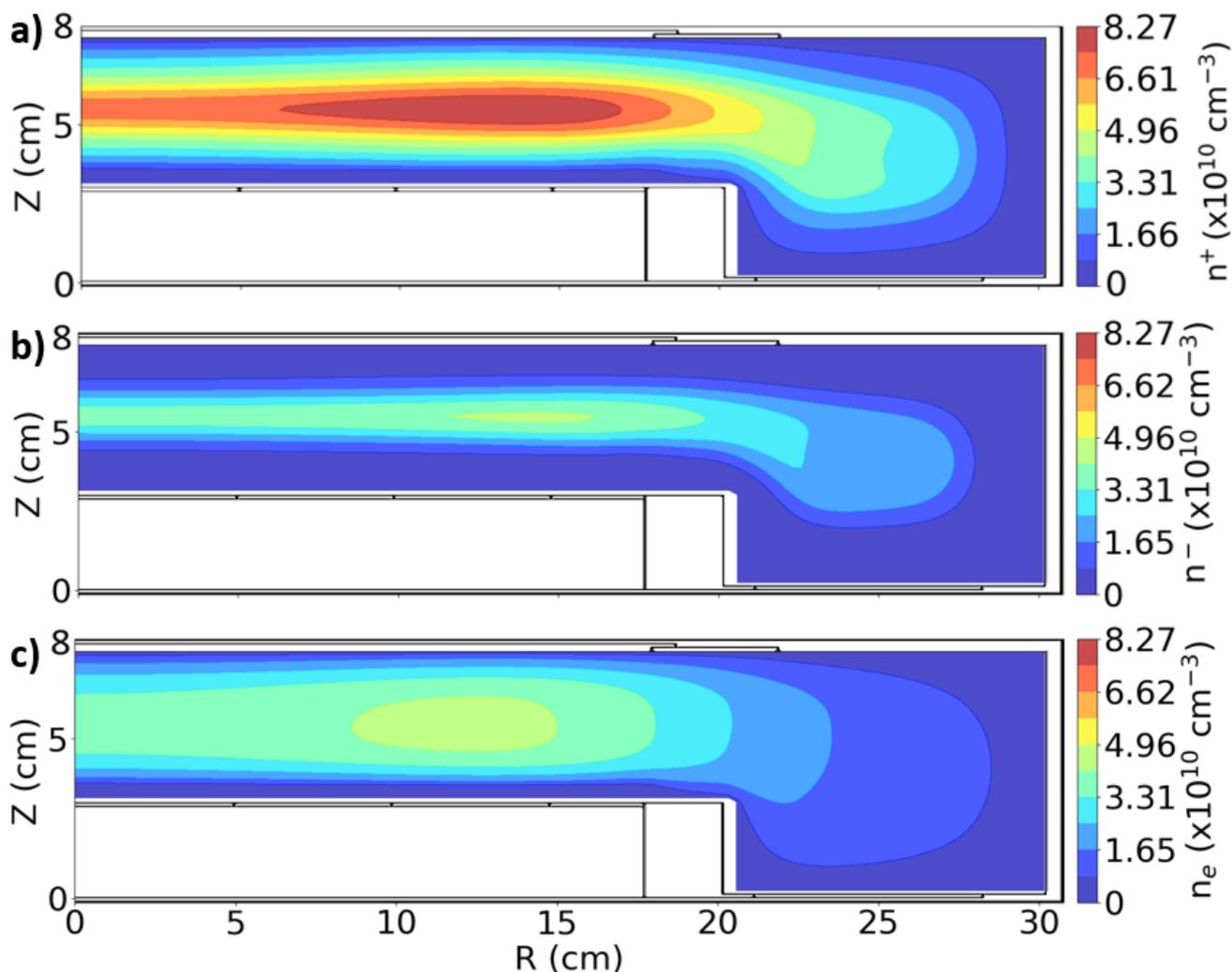
<sup>y</sup> Conditions opératoires de Proshina et al. pour les résultats expérimentaux (spectrométrie de masse et actinométrie) qui nous intéressent: Réacteur CCP simple fréquence (81 MHz), chimie  $\text{Ar}/\text{CF}_4 = 0.5/0.5$ ,  $p = 50 \text{ mTorr}$ ,  $V_{\text{RF}} = 90\text{-}110 \text{ V}$ .

<sup>z</sup> Conditions opératoires de Zhang et al. pour les résultats numériques (modèle fluide 2D) qui nous intéressent: Réacteur CCP simple fréquence (100 MHz), chimie  $\text{Ar}/\text{CF}_4 = 0.1/0.9$ ,  $p = 50 \text{ mTorr}$ ,  $V_{\text{RF}} = 60 \text{ V}$ .

<sup>aa</sup> Conditions opératoires de Teii et al. pour les résultats expérimentaux (spectrométrie de masse quadripolaire) qui nous intéressent: Réacteur ECR (electron cyclotron resonance, 2.45 GHz), chimie pure  $\text{CF}_4$ ,  $p = 20 \text{ mTorr}$ ,  $P = 500 \text{ W}$ .

<sup>bb</sup> Conditions opératoires de Booth et al. pour les résultats expérimentaux (spectroscopie à cavité optique) qui nous intéressent: Réacteur CCP double fréquence (2 et 27 MHz), chimie  $\text{Ar}/\text{CF}_4 = 160/36 \text{ sccm}$ ,  $p = 48 \text{ mTorr}$ ,  $P_{\text{LF}} = 250 \text{ W}$ ,  $P_{\text{HF}} = 500 \text{ W}$ .

de densité similaires ont été obtenus numériquement par Yang et Kushner (Yang et Kushner 2010)<sup>cc</sup>, et expérimentalement par Hebner et al. (Hebner et al. 2006)<sup>dd</sup> dans des CCP double fréquence en chimie argon.



**Figure 4.4** - Répartition spatiale de la densité a) des ions positifs, b) des ions négatifs et c) électronique dans le réacteur dans nos conditions de référence. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W)

La figure 4.5 montre les densités des espèces radicalaires au centre du plasma. Le radical majoritaire dans notre plasma est F, suivi de CF,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  et  $\text{F}_2$ . Cette composition est comparable quantitativement à celle mesurée par spectrométrie de masse par Proshina et al. dans un réacteur CCP simple fréquence (81 MHz) en  $\text{Ar}/\text{CF}_4 = 0.5/0.5$ , excepté pour notre densité de CF qui est plus élevée que la densité de  $\text{CF}_3$  dans notre simulation. Outre nos conditions opératoires distinctes (Proshina et al.: SF-CCP à 81 MHz,  $p = 50$  mTorr,  $\text{Ar}/\text{CF}_4 = 0.5/0.5$ ,  $V_{\text{RF}} = 90\text{-}110$  V), ces différences peuvent s'expliquer par la spécificité des parois de notre réacteur. Celles-ci étant chauffées à une température élevée ( $>100$  °C) et constituées d'un matériau non réactif, aucune réaction chimique de surface n'a été considérée dans notre simulation. Or, une réaction de surface couramment incluse dans la simulation des plasmas de  $\text{CF}_4$  est la recombinaison de F en  $\text{F}_2$  aux parois du réacteur ( $F_{(g)} + F_{(s)} \rightarrow F_{2(g)}$ ), associée au coefficient de recombinaison  $\gamma_{\text{rec},F>F_2}$ . Pour tester son influence sur la composition du plasma, nous avons fait plusieurs simulations en faisant varier le coefficient de recombinaison  $\gamma_{\text{rec},F>F_2}$  entre 0 et 0.2.

<sup>cc</sup> Conditions opératoires de Yang et Kushner pour les résultats numériques (modèle fluide 2D) qui nous intéressent: Réacteur CCP double fréquence (LF = 10 MHz, HF = 10-150 MHz), chimie Ar,  $p = 50$  mTorr,  $P_{\text{LF}} = P_{\text{HF}} = 300$  W.

<sup>dd</sup> Conditions opératoires de Hebner et al. pour les résultats expérimentaux qui nous intéressent: Réacteur CCP simple fréquence ( $F = 13\text{-}189$  MHz), chimie Ar,  $p = 50$  mTorr,  $P_{\text{RF}} = 300$  W.

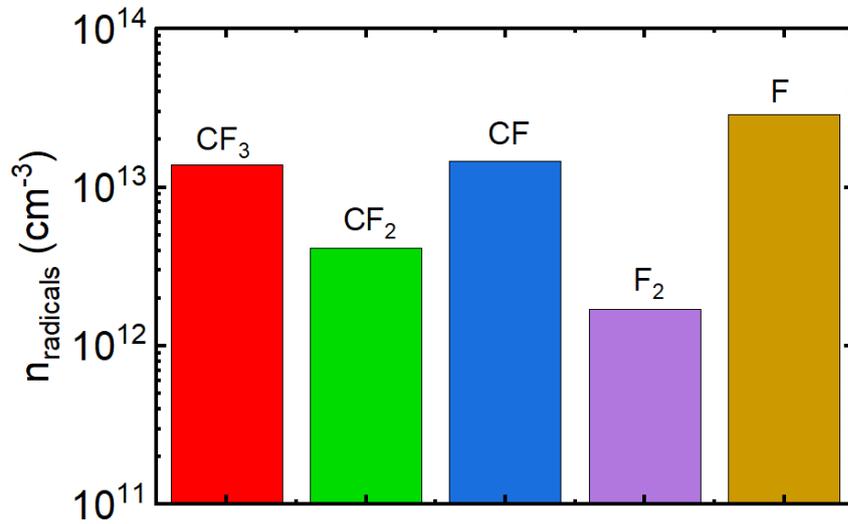


Figure 4.5 - Composition radicalaire au centre du plasma pour notre cas de référence. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

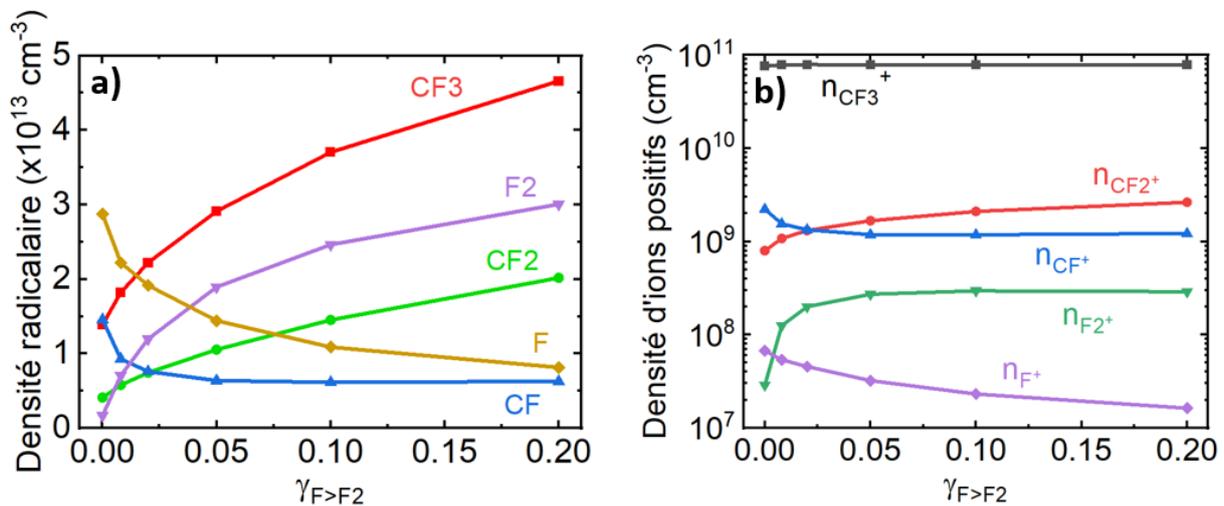


Figure 4.6 - Evolution de la composition a) radicalaire et b) ionique au centre du plasma en fonction du coefficient surfacique de recombinaison de F en  $F_2$ . ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 4.6 qui montre les variations des densités des espèces radicalaires et ioniques en fonction du coefficient  $\gamma_{rec,F>F_2}$ . Sur la figure 4.6a, on peut voir que l'augmentation du coefficient  $\gamma_{rec,F>F_2}$  entraîne une augmentation des densités de  $CF_3$ ,  $F_2$  et  $CF_2$  et une diminution des densités de F et CF. La diminution de la densité de CF en phase gazeuse est liée à l'augmentation de la densité de  $F_2$ , le principal mécanisme responsable de la perte de CF étant la réaction 73 de notre set :  $CF + F_2 \rightarrow CF_2 + F$ . En augmentant la quantité de  $F_2$  dans le plasma, on augmente donc les pertes de CF associées à cette réaction, calculées en utilisant<sup>ee</sup> :  $k_{73}n_{CF}n_{F_2}$ . En particulier, nous observons que pour  $\gamma_{rec,F>F_2} > 0.02$ , les densités de  $CF_2$  et  $F_2$  deviennent supérieures à celles de CF, modifiant l'ordre des principales espèces radicalaires dans le plasma. La figure 4.6b montre que la composition ionique du plasma est aussi affectée, bien que  $CF_3^+$  reste l'ion majoritaire et représente toujours plus de 90 % des ions du plasma. L'ajout de cette réaction de recombinaison donne des compositions plasma proches de celle rapportée par Proshina et al. Nos différences sont donc en partie expliquées par l'absence de cette réaction dans notre simulation, ce qui souligne l'importance de bien prendre en compte les conditions aux parois dans la simulation des plasmas  $CF_4$ . Notons qu'un autre facteur impactant l'importance relative de CF par rapport à  $CF_3$  est l'utilisation d'une puissance haute fréquence élevée ( $P_{HF} = 1000$  W). En effet, nous verrons dans la section

<sup>ee</sup>  $k_{73}$  est calculé en utilisant l'équation 2.18 avec les valeurs données dans le set de réactions de la table 2.VI.

4.4.2 que la densité de F est plus importante que la densité de CF<sub>3</sub> uniquement pour des puissances P<sub>HF</sub> supérieures à 750 W.

La figure 4.7 montre les répartitions spatiales des densités de F, CF<sub>3</sub> et CF<sub>4</sub>, ainsi que la répartition spatiale de la température du gaz dans le réacteur. On peut observer dans les figures 4.7a et b que les densités de F et de CF<sub>3</sub> atteignent leurs valeurs maximales près du porte-substrat. Cela s'explique par le fait que F et CF<sub>3</sub> sont formés par dissociation des molécules de CF<sub>4</sub>, et que la densité de CF<sub>4</sub> atteint son maximum juste au-dessus du porte-substrat (cf. figure 4.7c). Cette répartition spatiale du CF<sub>4</sub> dans le réacteur est elle-même expliquée par la distribution spatiale de la température du gaz (cf. figure 4.7d). Cette dernière est d'environ 450 K dans le réacteur, car les parois sont chauffées à plus de 100 °C (> 373 K), mais seulement d'environ 285 K au dessus du porte-substrat car ce dernier est maintenu en dessous de 20 °C (< 293 K). La pression étant constante (30 mTorr) dans le réacteur, la loi des gaz parfaits<sup>ff</sup> implique une augmentation locale de la densité de CF<sub>4</sub> au dessus du porte-substrat, causée par la chute de la température du gaz.

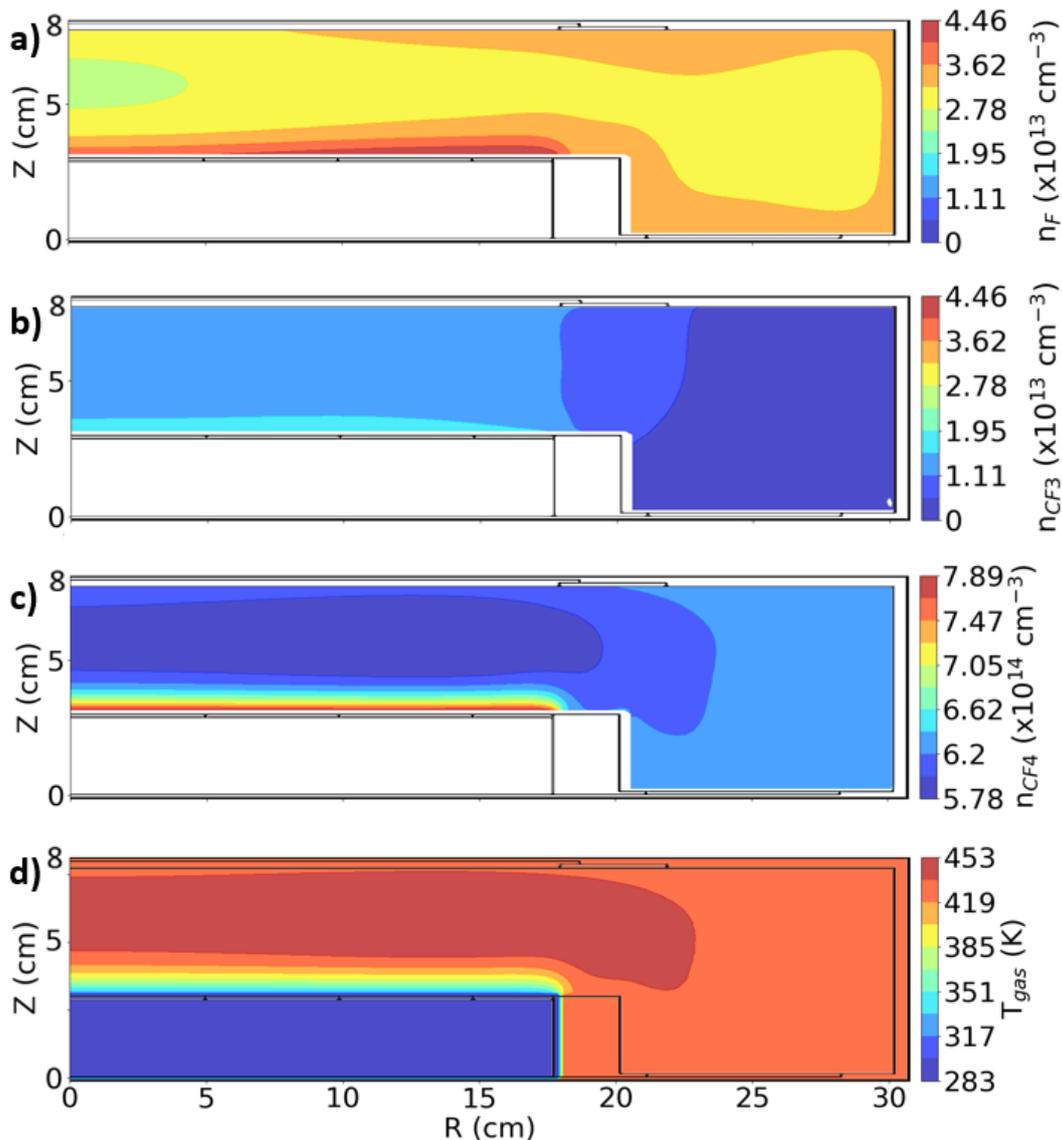
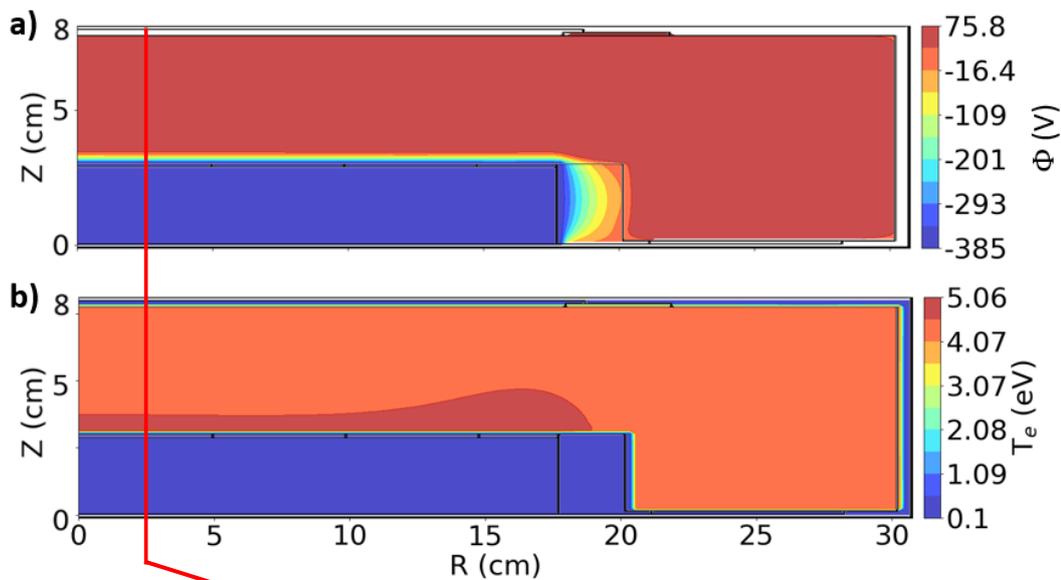


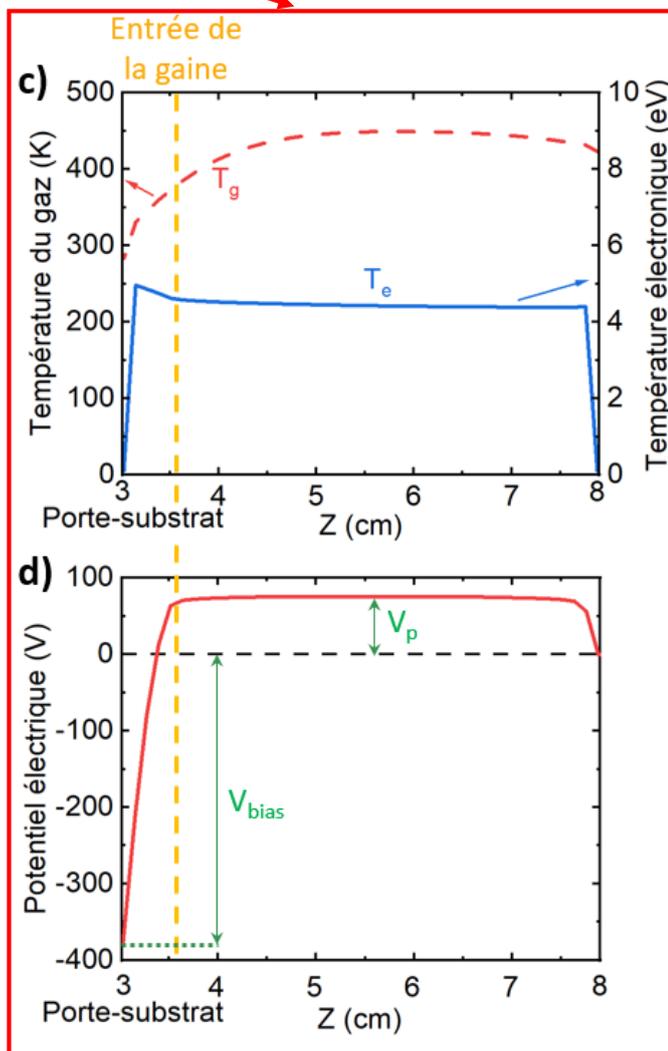
Figure 4.7 - Répartition spatiale de la densité a) de fluor, b) de CF<sub>3</sub>, c) de CF<sub>4</sub> et d) de la température du gaz dans le réacteur dans nos conditions de référence. (CF<sub>4</sub>, 250 sccm, p=30 mTorr, P<sub>LF</sub>=500 W, P<sub>HF</sub>=1000 W)

<sup>ff</sup> Loi des gaz parfaits:  $pV=nk_B T$  avec p la pression, V le volume, n la densité,  $k_b$  la constante de Boltzmann et T la température. En réarrangeant cette formule on obtient  $n=pV/k_B T$ , toutes choses égales par ailleurs, une diminution de température entraîne donc une augmentation de densité.

### 4.3.2 Températures et potentiels



Profils axiaux (rotation 90°)



**Figure 4.8** - Répartition spatiale **a)** de la température électronique et **b)** du potentiel électrique. Profils axiaux **c)** de la température du gaz, de la température électronique et **d)** du potentiel électrique pour  $R = 2.5$  cm. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

Pour notre cas de référence, la température électronique  $T_e$  au centre du plasma est d'environ 4.4 eV. Cette valeur semble en accord avec des mesures effectuées dans d'autres réacteurs CCP pour des plasmas électronégatifs à base de  $CF_4$ , qui donnent des valeurs de  $T_e$  de l'ordre de quelques eV. En particulier, Kobayashi et al. mentionnent une température électronique de 2 eV dans leur réacteur CCP simple fréquence (1 MHz) en pur  $CF_4$  (Kobayashi et al. 1994)<sup>gg</sup>, tandis que Chen et al. rapportent une valeur de  $T_e$  de 6 eV dans un réacteur CCP double fréquence (13.56 MHz et 60 MHz) en chimie  $CF_4/O_2 = 0.8/0.2$  (Zhiying Chen et al. 2009)<sup>hh</sup>.  $T_e$  augmente légèrement à l'entrée de la gaine située en face de l'électrode de puissance en raison du chauffage ohmique important proche des gaines, comme le montre les figures 4.8a et c. La température du gaz quant à elle atteint 450 K au centre du plasma, car les parois sont chauffées à plus de 100 °C, puis diminue pour atteindre environ 285 K au niveau du substrat (cf. figures 4.7d et 4.8c). Cette chute de température est attendue puisque le substrat est maintenu en dessous de 20 °C (< 293 K), comme expliqué dans la section 4.2.1.

Sur la figure 4.8d, on peut voir le profil axial du potentiel électrique. Le potentiel plasma  $V_p$  est d'environ 75 V tandis que la tension d'auto-polarisation  $V_{bias}$  est de - 378 V. L'énergie des ions qui sont accélérés par la gaine devrait donc être d'environ 450 eV d'après l'équation 1.3, ce que nous vérifierons dans la partie 5.4. L'épaisseur de la gaine peut être évaluée approximativement avec cette figure, mais pour obtenir une estimation plus précise, nous utiliserons la méthode décrite ci-dessous.

### Estimation de l'épaisseur de la gaine

L'épaisseur de la gaine à l'interface plasma/surface n'est pas un paramètre de sortie par défaut du code HPEM. Elle peut cependant être estimée avec une relative précision en étudiant l'évolution des IEDF normalisées à mesure qu'on l'on s'approche de la surface considérée. L'épaisseur de la gaine est un paramètre important car elle influe sur le temps nécessaire aux ions pour traverser la gaine, qui impacte lui-même la largeur en énergie de la fonction de distribution des ions, comme nous le verrons dans la section 5.4.1. On peut estimer l'épaisseur de la gaine se formant face à l'électrode alimentée par la RF (i.e. au-dessus du porte-substrat) en utilisant la figure 4.9. Cette dernière montre l'évolution des IEDF normalisées de l'ion  $CF_3^+$  en fonction de la hauteur  $Z$  au-dessus du substrat<sup>ii</sup> pour nos conditions opératoires de référence (cf. tableau 4.III). Les figures 4.9b et c détaillent ces IEDF normalisées pour des hauteurs spécifiques de 3.4 cm et 3.15 cm, respectivement (elles correspondent à des vues en coupe à un  $Z$  fixé sur la figure 4.9a).

Sur la figure 4.9a, on peut visualiser l'accélération des ions par la gaine, qui se traduit par un déplacement du pic de l'IEDF normalisée vers les hautes énergies lorsque l'on se rapproche du substrat. On peut alors estimer l'épaisseur de la gaine en déterminant la hauteur à laquelle ce pic commence à se déplacer vers les hautes énergies. Sur la figure 4.9a, on estime par exemple l'épaisseur de gaine à 0.66 cm pour les conditions opératoires de notre cas de référence. Cette valeur est en accord avec celles trouvées numériquement (PIC-MC) par Proshina et al., qui observent une épaisseur de gaine de 0.3 cm pour une distance inter-électrode de  $d_i = 4$  cm, et par Chen et al. qui trouvent une valeur de 0.7 cm pour  $d_i = 3$  cm (Proshina et al. 2017), (Zhaoyu Chen et al. 2023)<sup>jj</sup>.

Cette méthode peut être appliquée systématiquement pour chacune de nos simulations, afin de déterminer l'épaisseur de la gaine pour toutes les conditions opératoires étudiées.

---

<sup>gg</sup> Conditions opératoires de Kobayashi et al. pour les résultats expérimentaux qui nous intéressent: Réacteur CCP simple fréquence (1 MHz), chimie pure  $CF_4$ ,  $p = 500$  mTorr, puissance effective = 1 W.

<sup>hh</sup> Conditions opératoires de Chen et al. pour les résultats expérimentaux (Trace rare gases optical emission spectroscopy) qui nous intéressent: Réacteur CCP double fréquence (13.56 et 60 MHz), chimie  $O_2/CF_4 = 0.2/0.8$ ,  $p = 4-200$  mTorr,  $P_{LF} = 500$  W,  $P_{HF} = 1000$  W.

<sup>ii</sup> Le substrat est placé à  $Z = 3$  cm (cf. figure 4.1).

<sup>jj</sup> Conditions opératoires de Chen et al. pour les résultats numériques (modèle de circuit externe non-idéal) qui nous intéressent: Réacteur CCP simple fréquence (27.12 MHz), chimie pure  $CF_4$ ,  $p = 50$  mTorr,  $V_{RF} = 350$  V.

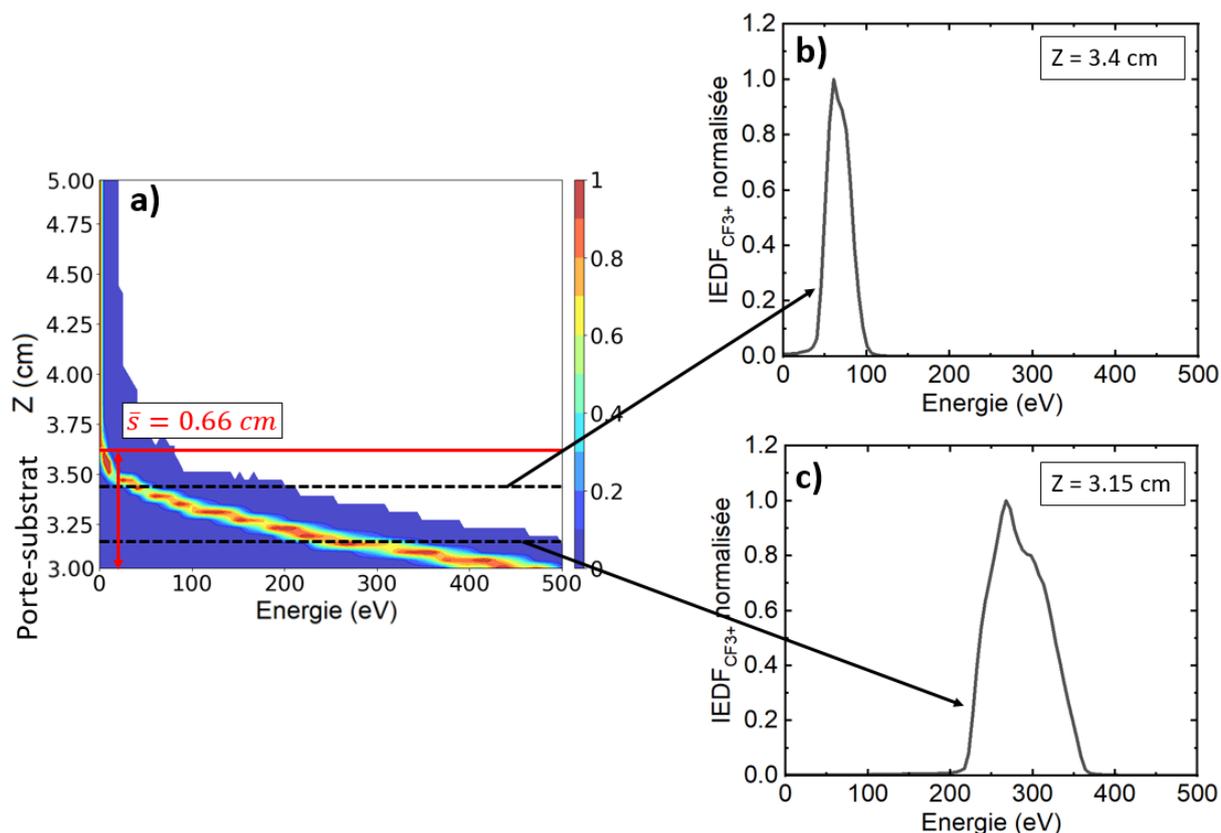


Figure 4.9 - a) IEDF de  $\text{CF}_3^+$  normalisée en fonction de la hauteur  $Z$  au-dessus du substrat, b) IEDF de  $\text{CF}_3^+$  normalisée à  $Z = 3.4\text{ cm}$  et c) IEDF de  $\text{CF}_3^+$  normalisée à  $Z = 3.15\text{ cm}$ . ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30\text{ mTorr}$ ,  $P_{\text{LF}}=500\text{ W}$ ,  $P_{\text{HF}}=1000\text{ W}$ )

## 4.4 Influence des conditions opératoires sur le plasma

### 4.4.1 Impact de la puissance basse fréquence

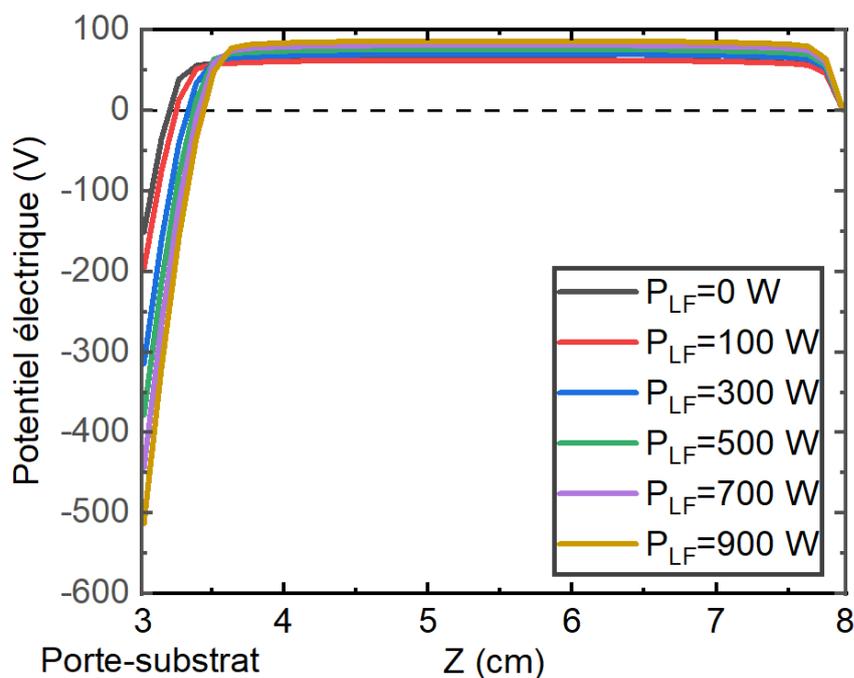


Figure 4.10 - Profils axiaux du potentiel électrique pour différentes puissances basse fréquence pour  $R = 2.5\text{ cm}$ . ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30\text{ mTorr}$ ,  $P_{\text{HF}}=1000\text{ W}$ )

Dans cette partie, nous étudions l'impact de la puissance basse fréquence ( $P_{LF}$ ) sur le plasma, en particulier son impact sur le potentiel plasma  $V_p$ , la tension d'auto-polarisation  $V_{bias}$ , l'épaisseur de la gaine RF en face de l'électrode alimentée, et la composition du plasma. Dans ces simulations, nous avons fixé l'ensemble des conditions opératoires de notre cas de référence, à l'exception de  $P_{LF}$ , que nous avons fait varier de 100 à 900 W par palier de 200 W<sup>kk</sup>.

Les profils axiaux du potentiel électrique obtenus pour les différentes puissances basse fréquence sont présentés dans la figure 4.10. Sur cette figure, on peut observer que le potentiel plasma  $V_p$  et la tension d'auto-polarisation  $V_{bias}$  augmentent (en valeur absolue) lorsque la puissance basse fréquence s'élève. On peut également remarquer que l'épaisseur de la gaine en face du porte-substrat augmente. L'électrode alimentée par la RF étant du côté du porte-substrat, nous nous concentrerons sur cette gaine dans le reste de cette étude.

Sur la figure 4.11, nous avons tracé les valeurs de  $V_p$  et  $V_{bias}$  ainsi que les courbes des tensions basse et haute fréquences  $V_{LF}$  et  $V_{HF}$  en fonction de la puissance basse fréquence  $P_{LF}$ . On peut voir que  $V_{LF}$  croît fortement avec la puissance basse fréquence ( $\times 4.4$ ) tandis que  $V_{HF}$  augmente plus modérément (+28 %). Sur cette même figure, on observe une augmentation quasi-linéaire de  $V_p$  et  $V_{bias}$ , avec comme attendu une forte augmentation de  $V_{bias}$  qui est multiplié par un facteur 2.6, passant de -196 V pour  $P_{LF} = 100$  W à -513 V pour  $P_{LF} = 900$  W, tandis que  $V_p$  augmente légèrement de 62 V à 86 V sur la même gamme. L'augmentation du potentiel plasma et de la tension d'auto-polarisation conduit à une hausse de la tension de gaine  $\Delta V = V_p - V_{bias}$ , responsable de l'élévation de l'énergie moyenne des ions  $\bar{E}_I$  (cf. équation 1.3) bombardant le substrat à fort  $P_{LF}$ , comme nous le verrons dans la section 5.5.1.

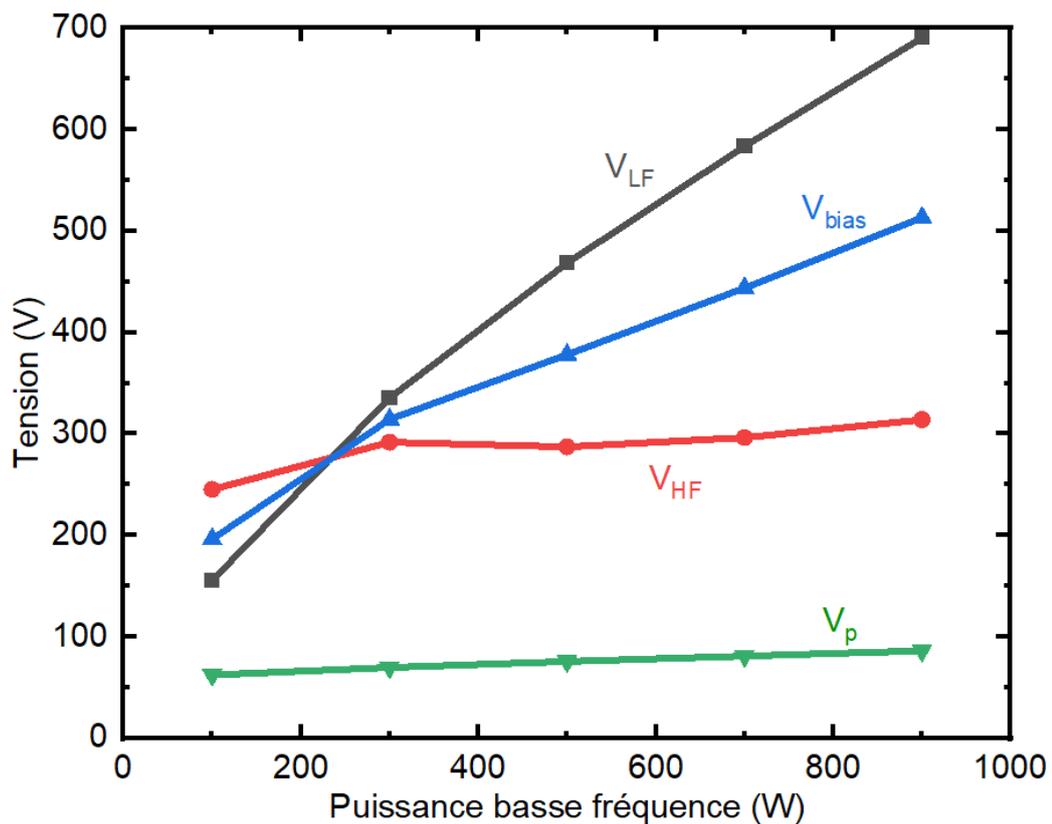


Figure 4.11 - Tension d'auto-polarisation  $V_{bias}$ , potentiel plasma  $V_p$  et tensions basse et haute fréquences  $V_{LF}$  et  $V_{HF}$  en fonction de la puissance basse fréquence  $P_{LF}$ . (CF<sub>4</sub>, 250 sccm, p=30 mTorr,  $P_{HF}$ =1000 W)

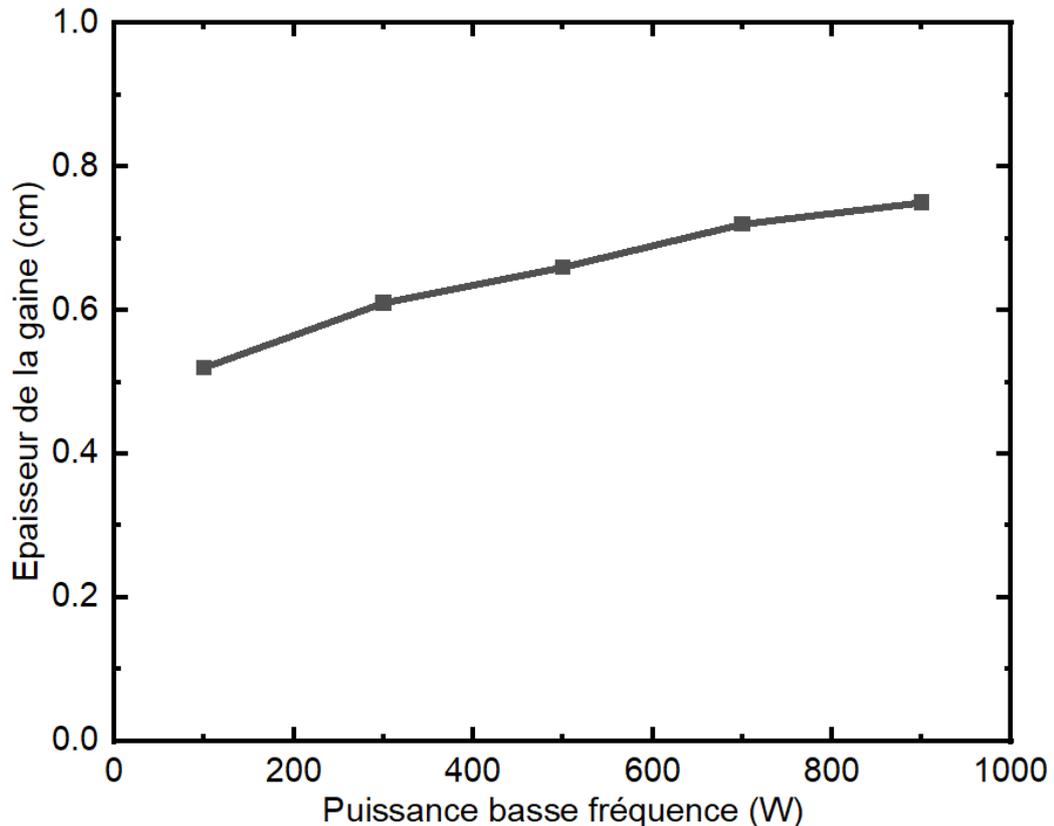
Cette augmentation de la tension de gaine  $\Delta V$  n'est pas le seul impact de  $P_{LF}$  sur la gaine en face de l'électrode RF. L'épaisseur moyenne de la gaine  $\bar{s}$  augmente aussi de manière significative, passant de 0.52 cm pour  $P_{LF} = 100$  W à 0.75 cm pour  $P_{LF} = 900$  W, comme le montre la figure 4.12. Cette épaisseur de gaine a été déterminée en utilisant les résultats du PCMC comme expliqué dans la section 4.3.2. Cette augmentation

<sup>kk</sup>  $P_{LF} \in \{100, 300, 500, 700, 900\}$  W

de  $\bar{s}$  a été observée numériquement par des simulations PIC (Boyle et al. 2004) et expérimentalement par spectroscopie d'émission atomique 2D résolue temporellement (Kitajima et al. 2000) dans des réacteurs CCP double fréquence. Elle s'explique par l'augmentation de la densité de courant basse fréquence  $J_{LF}$  qui a lieu lorsque l'on augmente  $P_{LF}$ , comme observé par Saikia et al. dans un réacteur CCP double fréquence avec une sonde de courant Tektronix TCP0150 (Saikia et al. 2018). En effet,  $\bar{s}$  est reliée à  $J_{LF}$  par :

$$\bar{s} = \frac{J_{LF}}{en\omega_{LF}} \quad (4.1)$$

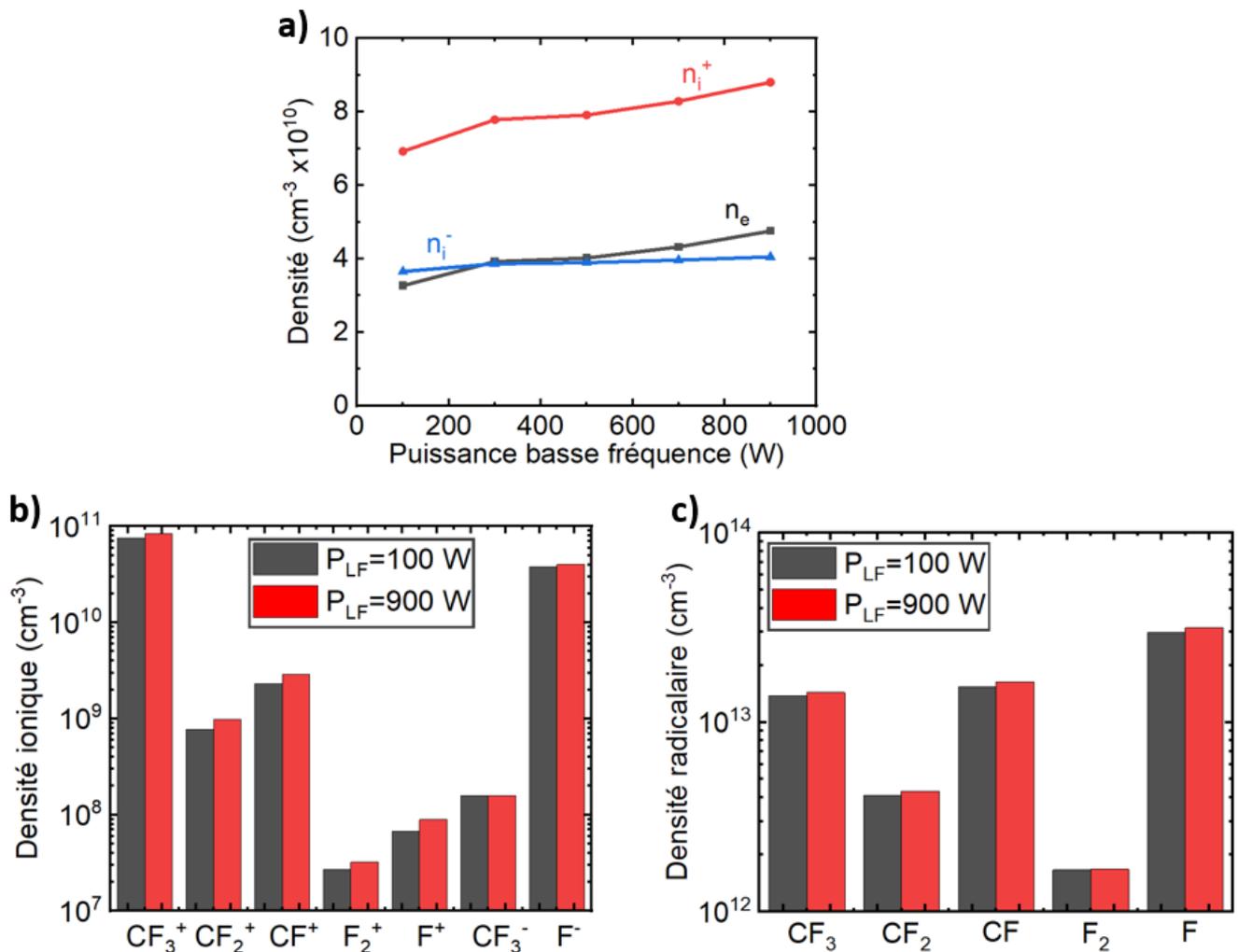
Où  $n$  est la densité du plasma à l'entrée de la gaine (Lieberman et Lichtenberg 2005), (Boyle et al. 2004).



**Figure 4.12** - Épaisseur de la gaine en face de l'électrode alimentée par la RF (côté porte-substrat) en fonction de la puissance basse fréquence. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W)

Si la puissance basse fréquence influe fortement sur l'épaisseur et la tension de la gaine, elle a – comme attendu – peu d'impact sur les compositions ionique et radicalaire du plasma (cf. figure 4.13). La densité ionique  $n_i^+$  au centre du plasma augmente de seulement 26 % (cf. figure 4.13a), ce qui s'explique par l'augmentation de  $V_{HF}$  (+28 %) observée dans la figure 4.11. On voit donc ici un léger couplage entre les effets de nos deux fréquences puisque  $P_{LF}$  a un faible impact sur la densité ionique, contrairement à ce qui est attendu dans un réacteur CCP double fréquence. Ce couplage s'explique par la proximité de nos deux fréquences, comme nous le verrons dans le chapitre 5. L'augmentation de  $n_i^+$  est compensée par une élévation de la densité électronique  $n_e$  (+46 %), tandis que la densité d'ions négatifs  $n_i^-$  n'augmente que légèrement (+11 %). Ces augmentations de densité des espèces négatives permettent de maintenir la quasi-neutralité du plasma et entraîne une diminution de l'électronégativité avec  $P_{LF}$ . Les figures 4.13b et c montrent que l'importance relative de chaque espèce dans le plasma ne change pas de manière significative. La densité de  $CF_3^+$  augmente de 26 %, celle de  $F^-$  de 11 % et celle de  $F$  de 22 %.

De même, les températures des électrons et du gaz sont quasi-constantes. Entre nos deux puissances basses fréquences extrêmes, la température du gaz au centre du plasma augmente de seulement 2 % et le pic de température électronique dans la gaine côté substrat ne s'élève que de 6 %.



**Figure 4.13 - a)** Evolution de la densité électronique et des densités ioniques avec la puissance basse fréquence. **Composition b) ionique et c) radicalaire** du plasma pour les puissances basses fréquences extrêmes. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W)

#### 4.4.2 Impact de la puissance haute fréquence

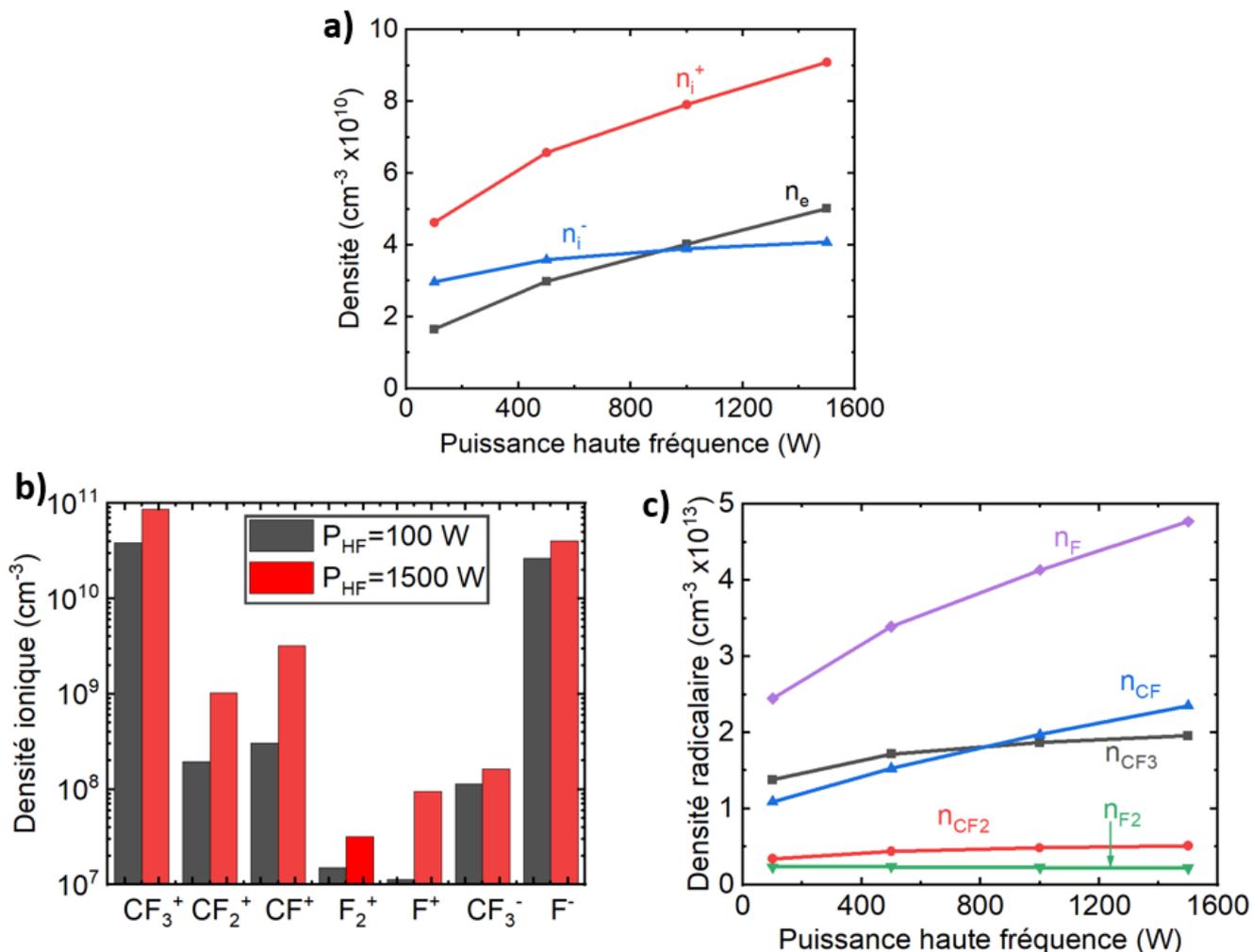
Dans cette partie, nous étudions l'impact de la puissance haute fréquence ( $P_{HF}$ ) sur le plasma, en particulier son impact sur la composition du plasma, l'épaisseur de la gaine, ainsi que sur le potentiel plasma et la tension d'auto-polarisation. Pour cela, nous avons fixé l'ensemble des conditions opératoires de notre cas de référence, à l'exception de  $P_{HF}$ , que nous avons fait varier entre 100 et 1500 W<sup>II</sup>.

La figure 4.14a montre la densité électronique  $n_e$  et les densités d'ions positifs  $n_i^+$  et négatifs  $n_i^-$  au centre du plasma en fonction de la puissance haute fréquence  $P_{HF}$ . La densité d'ions positifs totale au centre du plasma est presque doublée ( $\times 1.97$ ) lorsque  $P_{HF}$  varie de 100 W à 1500 W. Cette augmentation est compensée par une élévation importante de la densité électronique ( $\times 3.03$ ) et une augmentation plus modérée de la densité des ions négatifs (+37 %). L'électronégativité diminue donc lorsque  $P_{HF}$  augmente. On observe sur la figure 4.14b que les densités des principaux ions  $\text{CF}_3^+$  et  $\text{F}^-$  sont multipliées par 1.9 et 1.4 respectivement. Les densités des autres ions augmentent également mais l'ordre des espèces ioniques reste le même. Cette augmentation de la densité d'ions positifs se traduira par une augmentation du flux d'ions impactant le substrat (cf. section 5.5.2).

La figure 4.14c montre l'évolution de la composition radicalaire au centre du plasma en fonction de  $P_{HF}$ . On peut voir une multiplication de la densité de  $\text{CF}$  par un facteur 2.1 quand  $P_{HF}$  passe de 100 W à 1500

<sup>II</sup>  $P_{HF} \in \{100, 500, 1000, 1500\}$  W

W. CF devient plus important que CF<sub>3</sub>, et est donc le radical majoritaire pour des valeurs élevées de P<sub>HF</sub> (> 750 W). De plus, la densité de F est multipliée par un facteur 1.9, cette augmentation pouvant être expliquée par les mécanismes de création de F dans le plasma. En effet, F est principalement créé par la réaction d'ionisation dissociative 14 et les réactions de recombinaisons 56 et 66<sup>mm</sup> (cf. tableaux 2.III et 2.IV). Les termes sources associés à ces trois réactions augmentent car les densités de leurs réactants s'élèvent. En particulier, pour les réactions 56 et 66, l'augmentation de la densité de CF<sub>3</sub><sup>+</sup> (× 2.3) entraîne une augmentation des termes sources  $k_{56,66} \times n_{CF_3^+} \times n_{F^-}$  associés à ces réactions. Pour la réaction 14, c'est l'augmentation de la densité électronique (× 3) qui explique la hausse du terme source associé. Ces augmentations des densités de CF<sub>3</sub><sup>+</sup> et d'électrons sont directement causées par l'augmentation de la puissance haute fréquence, et entraîne l'augmentation de la densité de F observée.



**Figure 4.14 - a)** Evolution de la densité électronique et des densités ioniques avec la puissance haute fréquence. **b)** Composition ionique du plasma pour les puissances hautes fréquences extrêmes. **c)** Evolution de la composition radicalaire du plasma avec la puissance haute fréquence. (CF<sub>4</sub>, 250 sccm, p=30 mTorr, P<sub>LF</sub>=500 W)

L'épaisseur de la gaine  $\bar{s}$  en fonction de la puissance haute fréquence est tracée sur la figure 4.15.  $\bar{s}$  diminue de 24 % lorsque l'on augmente P<sub>HF</sub> de 100 à 1500 W, ce qui est attendu analytiquement et s'explique par la forte augmentation de la densité ionique (cf. équation 4.1).

<sup>mm</sup> Réaction 14:  $e + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F + e + e$   
 Réaction 56:  $CF_3^+ + F^- \rightarrow F + CF_3$   
 Réaction 66:  $CF_3^+ + F^- \rightarrow CF_2 + F + F$

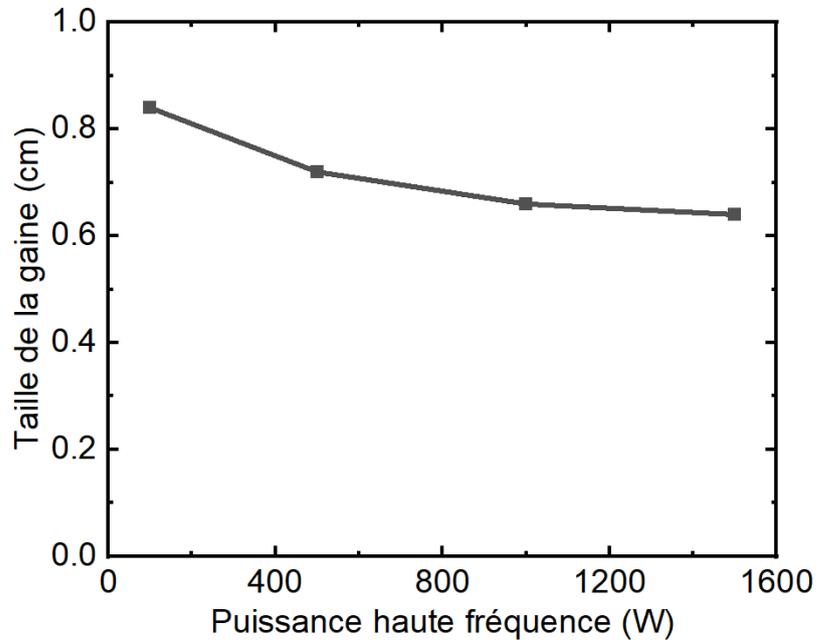


Figure 4.15 - Epaisseur de la gaine côté substrat en fonction de la puissance haute fréquence. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W)

La figure 4.16 montre les variations de la tension d'auto-polarisation  $V_{\text{bias}}$ , du potentiel plasma  $V_p$  et des tensions basse et haute fréquences  $V_{\text{LF}}$  et  $V_{\text{HF}}$  en fonction de la puissance haute fréquence. On observe une augmentation importante de  $V_{\text{HF}}$  ( $\times 3.44$ ) tandis que  $V_{\text{LF}}$  diminue légèrement (-14 %) lorsque  $P_{\text{HF}}$  augmente. On peut également voir que  $V_{\text{bias}}$  augmente légèrement en fonction de  $P_{\text{HF}}$  (+37 %) tandis que  $V_p$  reste quasi-constant (+3 %). Les effets de nos deux fréquences sont donc légèrement couplés :  $P_{\text{LF}}$  a une faible influence sur la densité ionique et donc sur le flux d'ions, tandis que les variations de  $P_{\text{HF}}$  entraînent une légère augmentation de la tension d'auto-polarisation, et donc de l'énergie des ions. Ces couplages sont probablement dus à la proximité des fréquences utilisées dans notre réacteur (13.56 MHz et 40.68 MHz) qui ne sont séparées que par un facteur 3 (cf. partie 5.3).

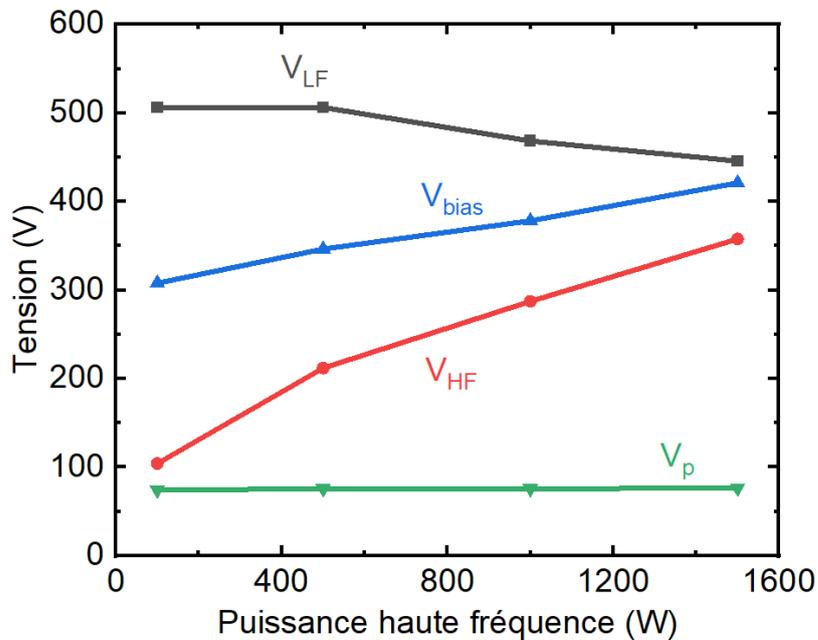


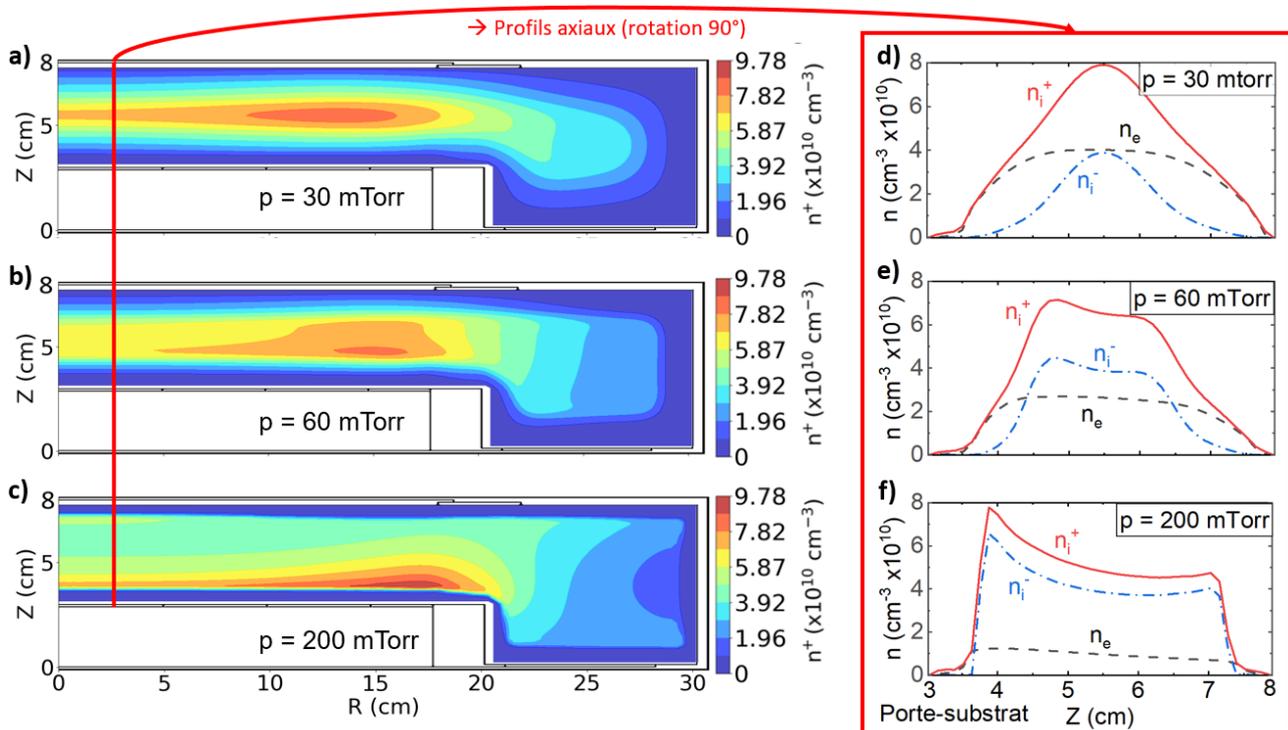
Figure 4.16 - Tension d'auto-polarisation  $V_{\text{bias}}$ , potentiel plasma  $V_p$  et tensions basse et haute fréquences  $V_{\text{LF}}$  et  $V_{\text{HF}}$  en fonction de la puissance haute fréquence  $P_{\text{HF}}$ . ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W)

Comme pour  $P_{LF}$ , les températures électronique et ionique et la température du gaz sont peu impactées par  $P_{HF}$ . Entre nos deux puissances haute fréquence extrêmes, le pic de température électronique dans la gaine côté substrat augmente de seulement 6 % et la température du gaz au centre du plasma de 5 %.

### 4.4.3 Impact de la pression

Dans cette partie, nous étudions l'impact de la pression  $p$  sur le plasma, en particulier sur sa structure, sa composition et sur les températures des différentes espèces. Pour cela, nous avons fixé l'ensemble des conditions opératoires de notre cas de référence, à l'exception de la pression  $p$ , que nous avons fait varier de 30 à 200 mTorr<sup>nm</sup> dans nos simulations.

La pression a un impact important et plus complexe sur le plasma que les puissances basse et haute fréquences. En effet, ce paramètre influe notamment sur la structure du plasma, et sur son électronégativité dans le cas d'un plasma électronégatif. La figure 4.17 montre la répartition spatiale de la densité d'ions positifs totale  $n_i^+$  dans le réacteur, ainsi que les profils axiaux de densités des espèces chargées, à 30, 60 et 200 mTorr. A basse pression, la structure de la décharge est convexe et le maximum de densité des espèces chargées est situé au centre du plasma (cf. figures 4.17a et d). A mesure que la pression s'élève, les profils de densités prennent une forme concave avec des maximums situés près des gaines (cf. figures 4.17c et f).

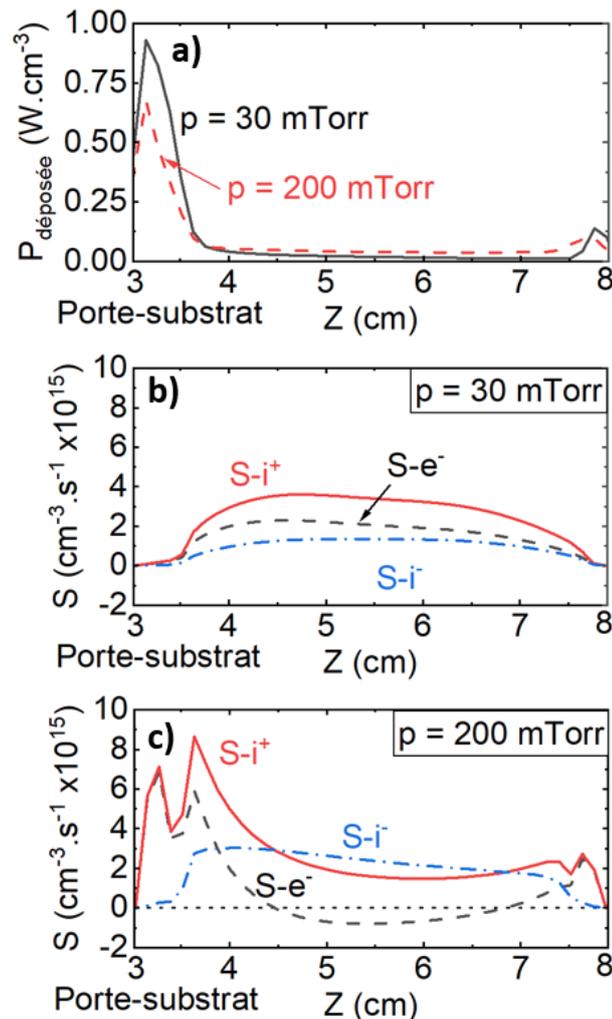


**Figure 4.17** - Répartition spatiale de la densité des ions positifs dans le réacteur pour des pressions de a) 30 mTorr, b) 60 mTorr et c) 200 mTorr. Profils axiaux des densités des espèces chargées pour des pressions de d) 30 mTorr, e) 60 mTorr et f) 200 mTorr pour  $R = 2.5$  cm [ligne rouge sur les figures a), b) et c)]. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

Cette transition de profils convexes à concaves est observée dans un papier de Denpoh et Nanbu ([Kazuki Denpoh et Kenichi Nanbu 2000](#)). Elle s'explique par une augmentation de la fréquence de collision électron – neutre à haute pression. Cette élévation entraîne une diminution du libre parcours moyen électronique, et donc une réduction de la longueur de relaxation de l'énergie des électrons ([Chabert et Braithwaite 2011](#)). Plus précisément, les électrons du plasma sont accélérés par le chauffage ohmique important proche des gaines, et deviennent donc des électrons chauds (ayant une haute énergie) au niveau de ces gaines. Le dépôt de puissance électromagnétique a donc lieu dans les gaines par chauffage ohmique quelle

<sup>nm</sup>  $p \in \{30, 60, 100, 200\}$  mTorr

que soit la pression, comme le montre la figure 4.18a. Ces électrons chauds entrent ensuite en collision avec les autres espèces du plasma, en particulier les neutres, qui vont alors être ionisés, créant de nouveaux électrons froids et des ions positifs. Comme on peut le voir sur les figures 4.18b et c montrant les termes sources des ions positifs et des électrons, ces nouvelles particules chargées sont créées dans tout le plasma à basse pression, mais seulement aux abords des gaines à haute pression. En effet, à haute pression, la longueur de relaxation de l'énergie des électrons chauds diminue à cause de l'augmentation de la densité de neutres dans le plasma. Ces électrons énergétiques créés près des gaines perdent leur énergie sur une plus petite distance à haute pression en créant de nouvelles particules chargées (électrons et ions positifs) par collision. Les sources de ces particules et leurs densités atteignent donc leur maximum proche des gaines à haute pression (cf. figures 4.18c et 4.17f). Enfin, notons que les ions négatifs sont créés dans tout le plasma par attachement électronique, quelle que soit la pression. C'est pourquoi la fonction source des électrons est négative au centre du plasma dans la figure 4.18c.



**Figure 4.18 - a)** Profil axial de puissance déposée pour différentes pressions. Profils axiaux des fonctions sources des électrons ( $S-e^-$ ), des ions positifs ( $S-i^+$ ) et des ions négatifs ( $S-i^-$ ) pour des pressions de **b)** 30 mTorr et **c)** 200 mTorr pour  $R = 2.5$  cm. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

L'électronégativité  $\alpha = n_i^- / n_e$  au centre de la décharge augmente de 0.97 à 30 mTorr à 3.98 à 200 mTorr, soulignant la transition d'un plasma quasi-électropositif vers un plasma fortement électronégatif lorsque l'on augmente la pression. A cause de ce changement de structure, l'évolution des densités des espèces au centre du plasma n'est plus représentative des changements de densité ayant lieu dans l'ensemble du plasma. En effet, si on prend l'exemple de la densité ionique positive, on peut voir dans la figure 4.19a que  $n^+$  au centre du plasma diminue en fonction de la pression. Cette diminution s'explique par le passage d'un profil de densité convexe à concave (figure 4.17) et non par une réelle diminution de la densité ionique moyenne dans le plasma. Effectivement, cette même densité moyennée spatialement sur l'ensemble du réacteur reste quasi-constante lorsque la pression augmente (figure 4.19b). Dans la suite, nous regardons donc l'évolution

des densités au-dessus du porte-substrat en fonction de la pression. En effet, les variations de ces densités sont représentatives des changements de flux des différentes espèces en fonction de la pression, comme nous le verrons dans la section 5.5.3.

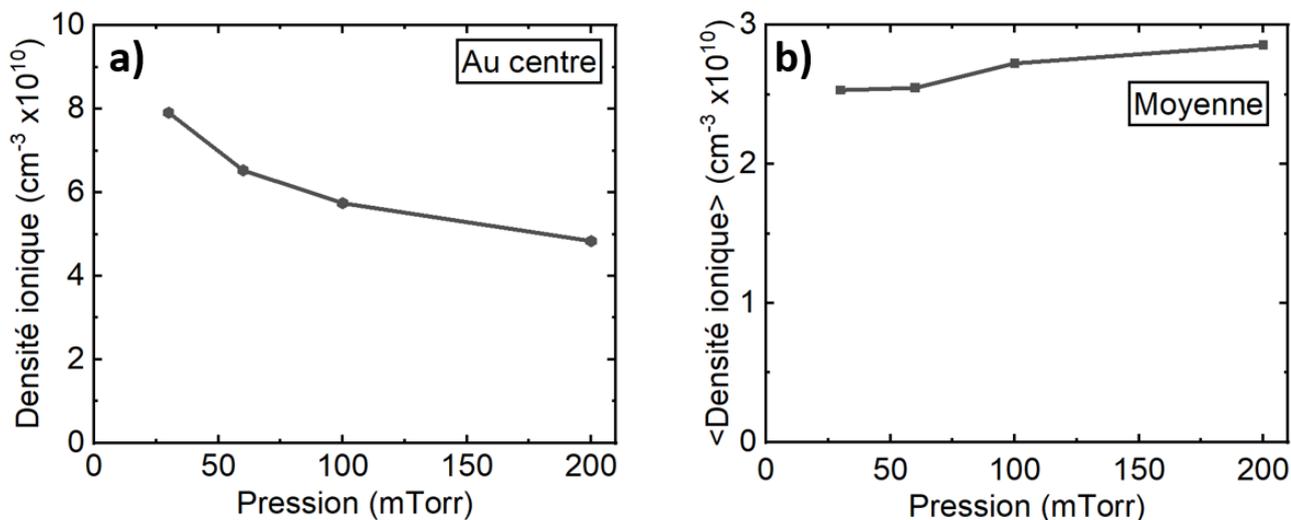


Figure 4.19 - Evolution a) de la densité ionique au centre du plasma et b) de la densité ionique moyennée spatialement sur tout le réacteur en fonction de la pression. (CF<sub>4</sub>, 250 sccm, P<sub>LF</sub>=500 W, P<sub>HF</sub>=1000 W)

La figure 4.20a montre l'évolution de la densité électronique et des densités ioniques au-dessus du porte-substrat. On observe que la densité d'ions positifs augmente avec la pression (+46 %) et est très supérieure à la densité d'ions négatifs et à la densité électronique car la quasi-neutralité n'est pas maintenue dans la gaine plasma. Les évolutions des compositions ionique et radicalaire au-dessus du porte-substrat sont données dans les figures 4.20c et d. La figure 4.20c suggère que la pression a une influence importante sur la composition ionique. Néanmoins, s'il est vrai que les densités des ions positifs CF<sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, F<sup>+</sup> et F<sub>2</sub><sup>+</sup> changent significativement avec la pression, leurs densités combinées ne représentent qu'une fraction de la densité ionique totale n<sub>i</sub><sup>+</sup>. En effet, comme nous l'avons vu dans la section 4.3.1, l'ion CF<sub>3</sub><sup>+</sup> représente plus de 95 % de n<sub>i</sub><sup>+</sup>, ce qui reste vrai pour toutes les pressions étudiées ici. La densité de cet ion augmentant seulement de 48 % avec la pression, les changements de la composition ionique observés dans la figure 4.20c devraient donc avoir un impact limité sur le flux d'ions total, comme nous le verrons dans la section 5.5.3. Enfin, les densités de F<sup>-</sup> et de CF<sub>3</sub><sup>-</sup> restent très faibles dans la gaine lorsque l'on augmente la pression.

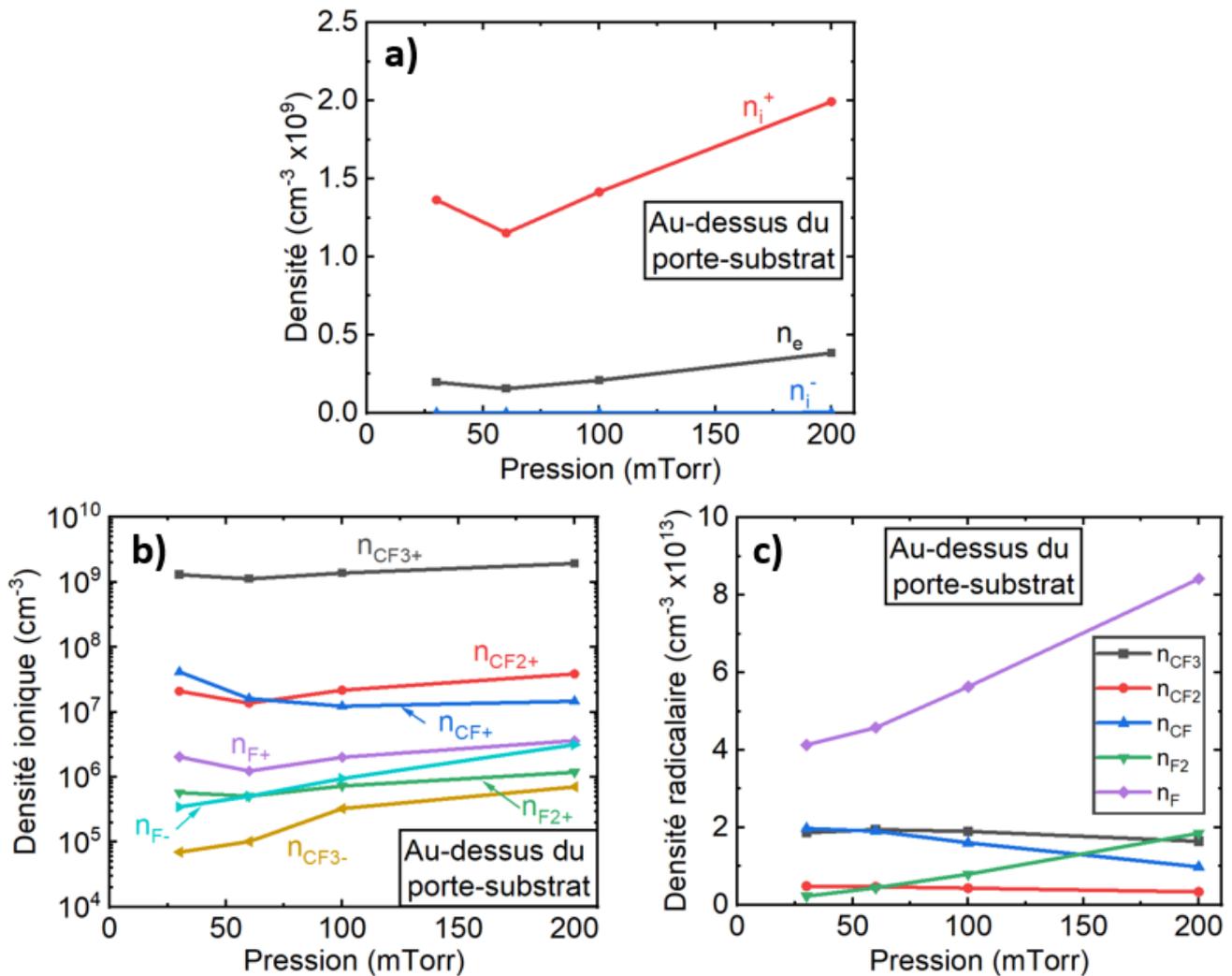
Pour ce qui est de la composition radicalaire, on observe une augmentation importante de la densité de F (× 2) et de F<sub>2</sub> (× 8.1) avec la pression, tandis que les densités des espèces CF<sub>x</sub> (x∈[1,3]) diminuent. L'élévation de la densité de F est principalement expliquée par l'augmentation de la densité de F<sup>-</sup>, qui est elle-même multipliée par un facteur 2.4 entre 30 et 200 mTorr. L'élévation de n<sub>F<sup>-</sup></sub> augmente les valeurs des termes sources associés aux réactions de recombinaison 56 et 66<sup>oo</sup> qui créent une importante proportion des F du plasma, comme nous l'avons vu dans la section 4.4.2. De même, l'augmentation de la densité de F<sub>2</sub> est liée à l'élévation des densités de F<sup>-</sup> et de F car F<sub>2</sub> est principalement créé par les réactions de recombinaison 54 et 65<sup>pp</sup> (cf. table 2.III). L'augmentation de la densité de F, couplée au fait que la densité ionique augmente peu avec la pression, semble indiquer une gravure plus chimique à haute pression, comme nous le verrons dans la section 6.4.3.

<sup>oo</sup> Réaction 56: CF<sub>3</sub><sup>+</sup> + F<sup>-</sup> → F + CF<sub>3</sub>

Réaction 66: CF<sub>3</sub><sup>+</sup> + F<sup>-</sup> → CF<sub>2</sub> + F + F

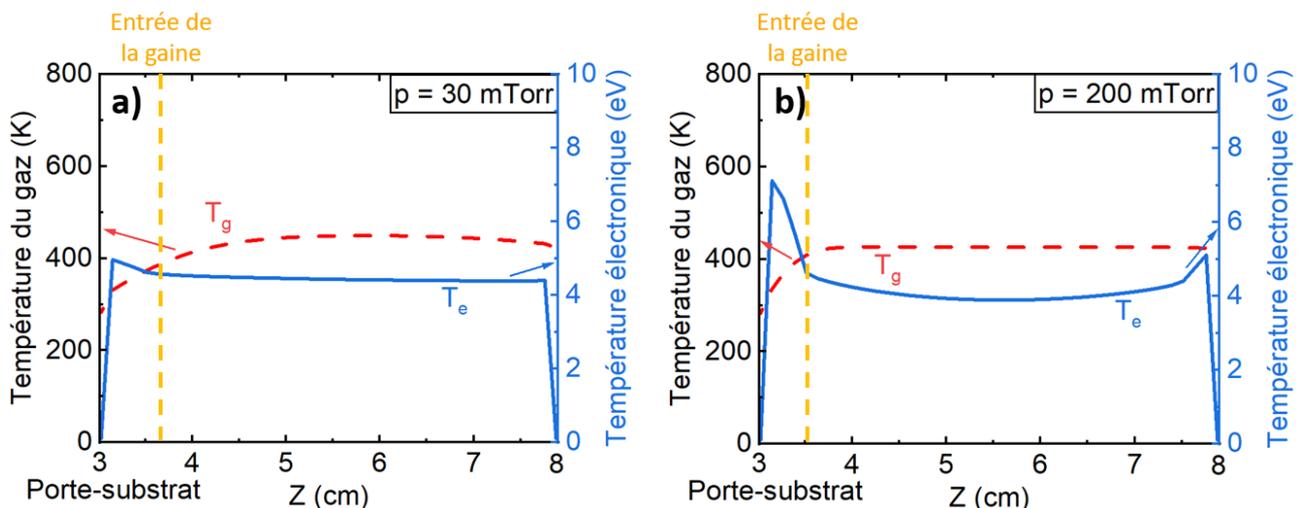
<sup>pp</sup> Réaction 54: F + F<sup>-</sup> → F<sub>2</sub> + e

Réaction 65: CF<sub>3</sub><sup>+</sup> + F<sup>-</sup> → CF<sub>2</sub> + F<sub>2</sub>



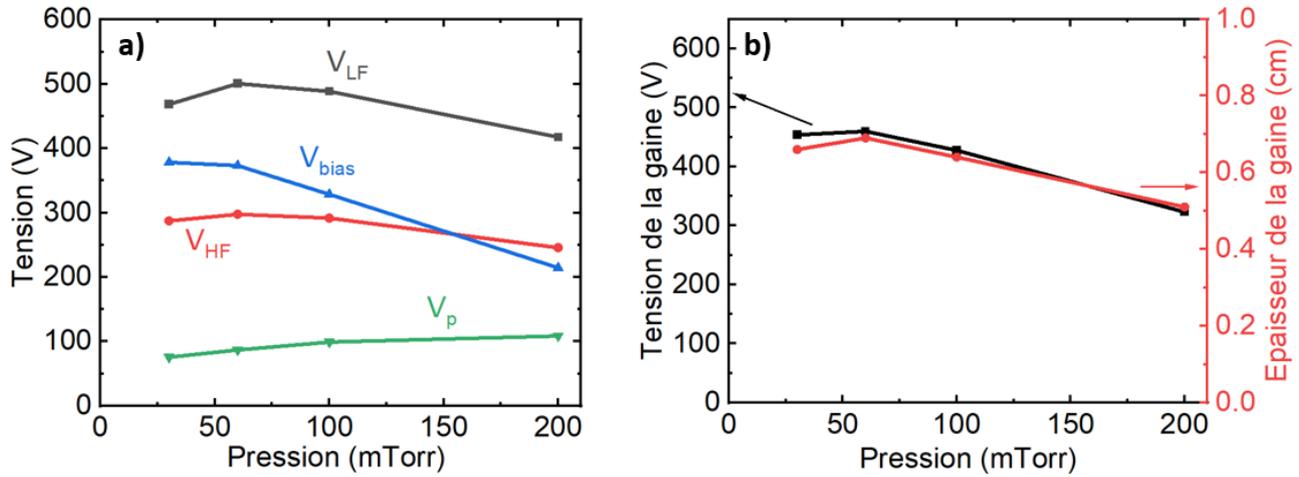
**Figure 4.20 - a)** Evolution de la densité électronique et des densités ioniques au-dessus du porte-substrat (dans la gaine) en fonction de la pression. Evolution des compositions **b)** ionique et **c)** radicalaire au-dessus du porte-substrat avec la pression. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

En plus de changer la composition du plasma, la pression est le seul paramètre qui semble avoir un effet notable sur les températures des espèces qui composent le plasma. Comme le montre la figure 4.21, la température électronique  $T_e$  augmente de 43 % (de 4.9 à 7.1 eV) dans la gaine côté substrat lorsque la pression passe de 30 à 200 mTorr. Par ailleurs,  $T_g$  prend une valeur constante d'environ 430 K dans le plasma à haute pression, ce qui montre une uniformisation de la température du gaz.



**Figure 4.21 - Profils axiaux de la température du gaz et de la température électronique à a) 30 mTorr et b) 200 mTorr pour  $R = 2.5$  cm. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)**

Enfin, on peut voir sur la figure 4.22a que la tension d'auto-polarisation  $V_{\text{bias}}$  diminue fortement avec la pression (/1.76) tandis que le potentiel plasma  $V_p$  augmente légèrement (+ 43 %), ce qui entraîne une diminution de la tension de gaine  $\Delta V$  de 40 %. Cette diminution de  $\Delta V$  entraînera une diminution de l'énergie moyenne des ions, comme nous le verrons dans la section 5.5.3. Sur la figure 4.22c, on peut voir que l'épaisseur de la gaine diminue lorsque la pression augmente et qu'elle suit les variations de la tension de gaine, comme attendu dans un réacteur CCP double fréquence (cf. équation 3.1).



**Figure 4.22 - a)** Tension d'auto-polarisation  $V_{\text{bias}}$ , potentiel plasma  $V_p$  et tensions basse et haute fréquences  $V_{\text{LF}}$  et  $V_{\text{HF}}$  en fonction de la pression, **b)** Epaisseur de la gaine et tension de gaine côté substrat en fonction de la pression. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W)

## 4.5 Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre nous a permis de comprendre l'impact des conditions opératoires (puissances RF basse et haute fréquences, pression, conditions aux parois, etc.) sur la structure et les caractéristiques du plasma (composition ionique et radicalaire, température électronique, etc.). Pour valider nos simulations, nous avons comparé nos résultats à ceux rapportés dans la littérature. En effet, le réacteur étudié étant utilisé pour de la production industrielle, nous n'avons pas pu réaliser les diagnostics nécessaires pour mesurer directement les paramètres plasma tels que la densité, la température, ou le potentiel électrique dans cette chambre de gravure. Ce réacteur se distingue des réacteurs étudiés dans la littérature par la proximité des deux fréquences utilisées (13.56 et 40.68 MHz). Contrairement aux réacteurs CCP plus classiques où ces fréquences sont souvent séparées par un facteur 10, elles ne sont séparées ici que par un facteur 3. Une autre particularité de ce réacteur est la possibilité de chauffer ses parois à des températures élevées pour éviter l'encrassement de la chambre. Cette température élevée des parois permet d'ignorer les réactions de recombinaison des espèces chimiques sur les parois du réacteur, ce qui modifie considérablement la composition du plasma.

Dans ce chapitre, nous avons vu que dans nos conditions de référence, l'ion positif majoritaire dans le plasma est  $\text{CF}_3^+$  (~95 % de la densité d'ions positifs totale  $n_i^+ = 7.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ), suivi de  $\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{F}^+$  et  $\text{F}_2^+$  (classés par ordre décroissant de densité), en accord avec la littérature existante. Pour ce qui est des ions négatifs, la densité de  $\text{F}^-$  est très supérieure à la densité de  $\text{CF}_3^-$  et l'électronégativité au centre du plasma atteint 0.97. Les densités des espèces chargées (ions et électrons) atteignent leur valeur maximale à mi-hauteur entre les deux électrodes. Finalement, le radical principal dans le plasma est F, suivi de CF,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  et  $\text{F}_2$ . Cette composition radicalaire est comparable à celles rapportées dans la littérature, excepté pour la densité de CF qui est supérieure à celle de  $\text{CF}_3$ . Cette différence s'explique par le choix de ne pas inclure de réactions de recombinaison en surface dans notre modèle (à cause de la haute température des parois du réacteur) et par la valeur élevée de notre puissance haute fréquence. En particulier, nous avons testé l'influence du coefficient de recombinaison des radicaux F en  $\text{F}_2$  aux surfaces du réacteur et montré son impact important sur la composition globale du plasma. La température électronique au centre du plasma est de 4.4 eV tandis que la température du gaz est de 450 K à cause du chauffage des parois du réacteur. Enfin, le potentiel plasma

atteint 75 V et la tension d'auto-polarisation de l'électrode RF -378 V, ce qui devrait accélérer les ions vers le substrat avec une énergie d'environ 450 eV.

Nous avons ensuite vu que la puissance basse fréquence  $P_{LF}$  a un impact important sur la tension d'auto-polarisation et donc sur l'énergie des ions, comme attendu dans un réacteur CCP double fréquence. L'épaisseur de la gaine augmente aussi avec  $P_{LF}$  ce qui s'explique par une augmentation de la densité de courant basse fréquence  $J_{LF}$ . Enfin, les compositions ionique et radicalaire du plasma, ainsi que les températures des électrons et du gaz, ne sont pas impactées par  $P_{LF}$ . La densité ionique totale en revanche augmente légèrement avec  $P_{LF}$ , ce qui montre un couplage entre les effets de nos deux fréquences. La puissance haute fréquence  $P_{HF}$  pour sa part a un effet important sur la densité ionique, qui augmente fortement avec  $P_{HF}$ , comme attendu dans un réacteur DF-CCP. La composition ionique et les températures ne sont en revanche pas fortement impactées par  $P_{HF}$ . Une augmentation des densités de F et de CF change la composition radicalaire du plasma lorsque  $P_{HF}$  augmente, la densité de CF surpassant celle de  $CF_3$  pour des  $P_{HF}$  supérieures à 750 W. L'épaisseur de la gaine quant à elle diminue lorsque  $P_{HF}$  augmente à cause de l'élévation de la densité ionique. La tension d'auto-polarisation augmente légèrement avec  $P_{HF}$ , ce qui aura pour effet d'augmenter l'énergie des ions impactant le substrat et montre encore une fois le couplage entre les effets de nos deux fréquences. Néanmoins, malgré ce faible couplage, notre réacteur a un comportement proche de celui d'un réacteur CCP double fréquence idéal. En effet, la tension d'auto-polarisation  $V_{bias}$  augmente de 39.6 V pour 100 W d'augmentation de  $P_{LF}$  contre seulement 8.1 V pour 100 W d'augmentation de  $P_{HF}$ . L'effet de la puissance basse fréquence sur  $V_{bias}$  est donc presque 5 fois plus important que l'effet de la puissance haute fréquence, montrant que c'est principalement  $P_{LF}$  qui contrôle  $V_{bias}$  et donc l'énergie des ions. De même, la densité ionique  $n_i^+$  s'élève de seulement  $2.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  pour 100 W d'augmentation de  $P_{LF}$  contre  $3.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  pour 100 W d'augmentation de  $P_{HF}$ . C'est donc bien cette dernière qui contrôle principalement l'évolution de  $n_i^+$  et donc le flux d'ions impactant le substrat.

Enfin, nous avons montré que la pression  $p$  avait un impact important sur la structure du plasma. En effet, les profils de densité des espèces chargées passent d'une configuration convexe à concave lorsque la pression augmente à cause de la diminution de la longueur de relaxation de l'énergie des électrons. Les compositions ionique et radicalaire ont été étudiées au-dessus du substrat plutôt qu'au centre du plasma pour être aussi représentatives que possible des flux d'espèces impactant le substrat. Nous avons trouvé que la composition ionique n'est pas impactée de manière significative par la pression, même si la densité ionique totale augmente légèrement. Pour les espèces neutres, les densités des espèces de type  $F_x$  augmentent avec  $p$  tandis que les densités de  $CF_x$  diminuent. Enfin, la tension d'auto-polarisation diminue en fonction de la pression ce qui entraîne une réduction de l'épaisseur de la gaine.

# Chapitre 5

## Flux et fonctions de distribution en énergie et en angle des espèces impactant le substrat

### 5.1 Motivations et objectifs de l'étude

Les fonctions de distribution en énergie et en angle (EADF) et les flux des espèces impactant le substrat ont un impact direct sur la gravure. En particulier, les EADF caractérisent comment les espèces ioniques et radicalaires du plasma impactent le matériau à graver (avec quelles énergies et quels angles), tandis que leurs flux nous informent sur les espèces majoritaires ou minoritaires interagissant avec le substrat. L'étude de ces quantités permet donc de faire le lien entre le plasma et la gravure.

Dans ce chapitre, nous utilisons le Plasma Chemistry Monte Carlo Module (PCMCM) décrit dans la partie [2.2](#) pour simuler les fonctions de distribution en énergie et en angle (EADF) des espèces impactant le substrat (ions positifs, radicalaires). Le module PCMCM utilise comme paramètres d'entrée les résultats du module plasma présenté dans le chapitre [4](#). Les flux et les EADF calculés pour l'ensemble des espèces sont ensuite utilisés dans le module suivant (MCFPM) pour simuler la gravure de motifs. Dans ce chapitre, nous présentons également les flux des espèces impactant le substrat qui ont été calculés par le FKM (cf. partie [2.1](#)). Pour valider nos simulations, nous comparons nos résultats à ceux rapportés dans la littérature. En effet, le réacteur industriel étudié étant utilisé pour la production de composants vendus par STMicroelectronics, nous n'avons pas pu mettre en place les diagnostics expérimentaux (sonde de flux ionique, RFEA) nécessaires à la mesure directe des flux et des IEADF dans ce réacteur.

Nous commencerons par présenter les conditions de simulation utilisées ([5.2](#)), en particulier le choix des paramètres spécifiques au PCMCM ([5.2.1](#)) et les paramètres opératoires associés à nos simulations en chimie  $\text{CF}_4$  ([5.2.2](#)) ou Ar ([5.2.3](#)). Dans une section préliminaire, nous étudierons l'impact du choix des fréquences d'excitation RF dans un plasma d'argon pur ([5.3](#)). Nous simulerons ensuite notre cas de référence en chimie  $\text{CF}_4$  qui permettra d'expliquer la forme générale de nos EADF pour les espèces ioniques (IEADF, [5.4.1](#)). Nous présenterons également les flux des espèces impactant le substrat dans ces conditions ([5.4.2](#)). Nous étudierons enfin l'impact de nos conditions opératoires sur les IEADF et les flux d'espèces impactant le substrat ([5.5](#)). En particulier, nous examinerons l'impact de la puissance basse fréquence ([5.5.1](#)), de la puissance haute fréquence ([5.5.2](#)) et de la pression ([5.5.3](#)) sur les IEADF et sur les flux ioniques et radicalaires. Nous présenterons finalement nos conclusions dans la partie [5.6](#).

### 5.2 Conditions de simulation

Le Plasma Chemistry Monte Carlo Module (PCMCM) utilise un code Monte Carlo pour simuler les fonctions de distribution en angle et en énergie des espèces (ions positifs, radicalaires) impactant le substrat. Comme décrit en détail dans la partie [2.2](#), il prend comme paramètres d'entrée la géométrie du réacteur et le même set de réactions (processus collisionnels e-M et M-M) en phase gazeuse que le FKM. Il utilise aussi les

résultats du FKM, en particulier le profil de potentiel et de champ électrique, ainsi que les termes sources, densités et vitesses des différentes espèces contenues dans le plasma. Ce module utilise ensuite un code Monte Carlo pour simuler le mouvement d'un grand nombre de particules entre le plasma et la surface d'intérêt, ici le substrat. Chaque particule est simulée individuellement : elle évolue dans le champ électrique, sa trajectoire étant régie par les équations de Newton. Durant son déplacement, des collisions fictives entre la particule suivie et le fluide plasma peuvent se produire. Lorsque la particule impacte le substrat, son angle et son énergie d'impact sont enregistrés. Après avoir envoyé un grand nombre de particules, le module PCMCM fournit en sortie les fonctions de distribution en angle et en énergie des ions et des neutres impactant le substrat (IEADF et NEADF).

### 5.2.1 Paramètres PCMCM

Dans la partie [2.2](#), nous avons vu que le module PCMCM simule les trajectoires d'un nombre important de particules séquentiellement pour calculer les fonctions de distribution en énergie et en angle (EADF) des espèces impactant le substrat. Pour avoir des EADF bien résolues, nous avons choisi de lancer  $n_{\text{part}} = 10^5$  particules par maille de notre maillage. Le maillage du module PCMCM est le même que celui utilisé par le module plasma, décrit à la fin de la section [2.1.2](#), et possède donc des mailles de 0.125 cm par 0.25 cm. Le nombre de particules associé à une espèce  $s$  lancée dans chaque maille dépend des fonctions sources de chaque espèce, calculées par le module plasma ([Hoekstra 1998](#)). Ces particules sont lancées dans un domaine d'initialisation réduit ayant une taille de 2.5 cm par 22 cm, comme on peut le voir sur la figure [5.1](#). Le nombre total de particules lancées est donc de 176 millions<sup>99</sup> par simulation.

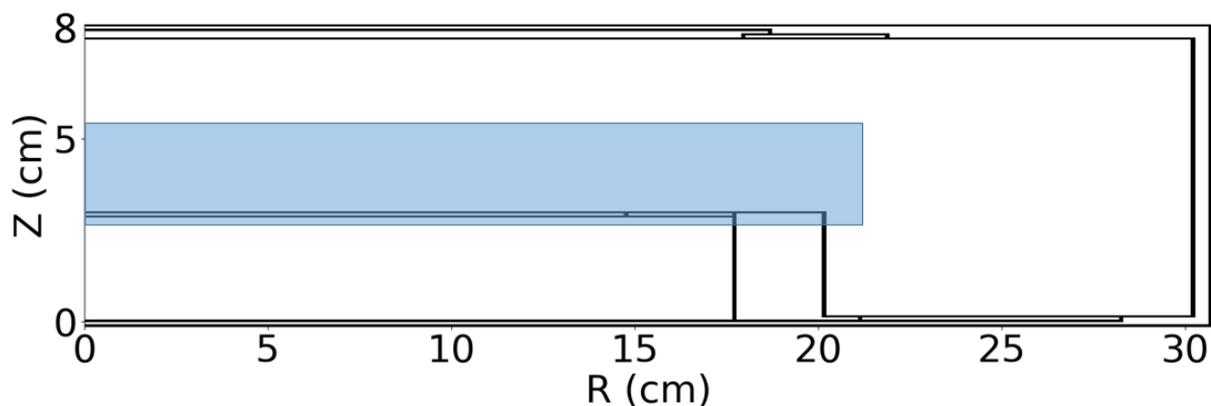


Figure 5.1 - Schéma du réacteur CCP utilisé dans cette étude avec le domaine d'initialisation utilisé par le module PCMCM en bleu.

Ce domaine d'initialisation réduit a été choisi de manière à minimiser le temps de calcul de nos simulations Monte-Carlo tout en conservant la forme des EADF, comme expliqué dans la section [2.2.1](#). Pour tester l'impact de la réduction du domaine d'initialisation sur la fonction de distribution en angle et en énergie des ions (IEADF), nous avons fait deux simulations : une avec un domaine d'initialisation réduit et l'autre avec un domaine s'étendant sur toute la hauteur de la chambre du réacteur (figures [5.2a](#) et [b](#)). Les IEADF totales, calculées dans nos conditions opératoires de référence, sont présentées sous les schémas de leur domaine respectif. Les dispersions angulaires sont très similaires et les énergies moyennes associées à ces deux distributions diffèrent de moins de 1 % (447 eV pour la distribution de la figure [5.2a](#) et 442 eV pour [5.2b](#)). Les temps de calculs en revanche sont très différents, avec un temps d'environ 3 jours et 10 heures pour le domaine d'initialisation réduit, contre 8 jours et 3 heures pour le grand domaine d'initialisation. Dans la suite de cette étude, nous utiliserons donc le domaine d'initialisation réduit.

<sup>99</sup> Nombre de particules lancées par maille =  $n_{\text{part}} = 10^5$

Nombre de mailles dans la zone d'initialisation =  $n_m = (2.5 / 0.125) \times (22 / 0.25) = 1760$

Nombre total de particules lancées =  $n_m \times n_{\text{part}} = 1760 \times 10^5 = 176 \times 10^6$

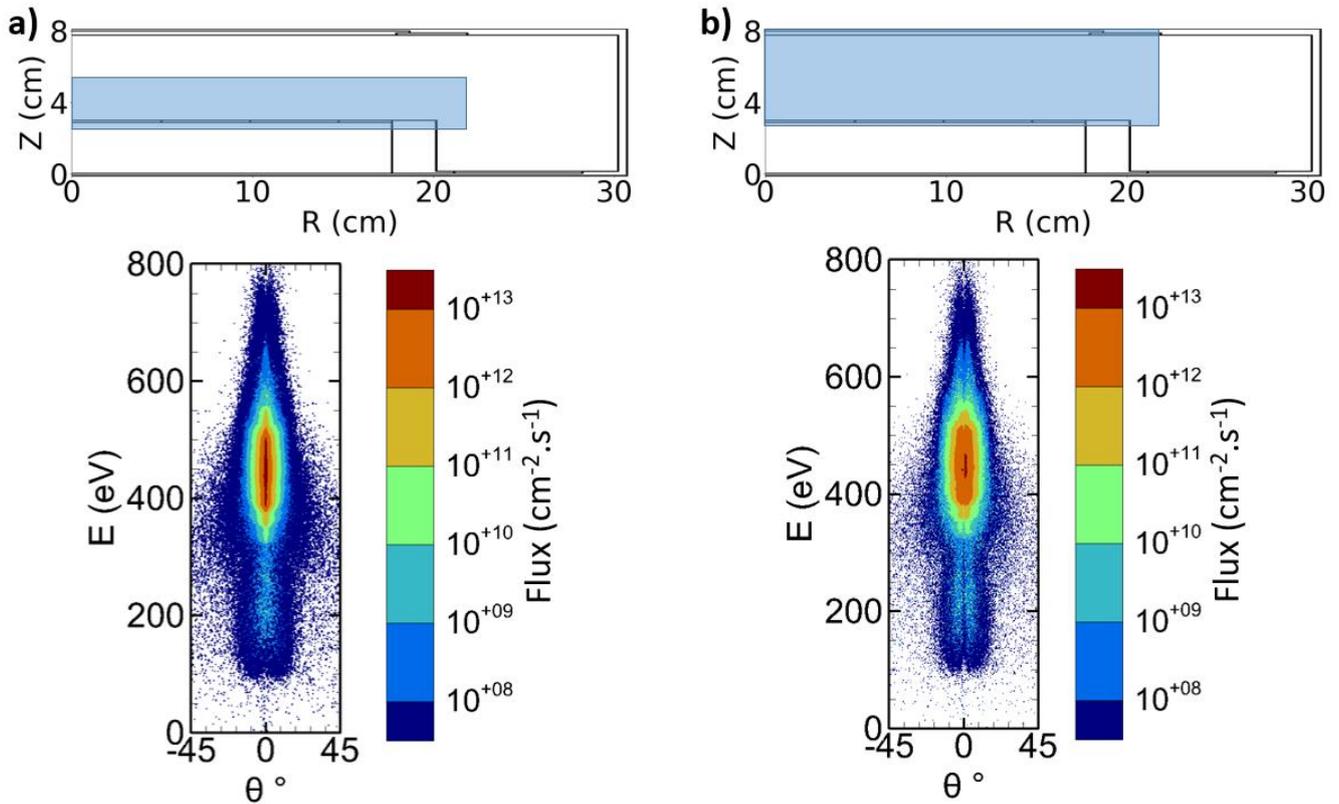


Figure 5.2 - Comparaison des IEADF totales calculées par le module PCMC pour a) le domaine d'initialisation réduit et b) le domaine d'initialisation étendu. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

### 5.2.2 Simulation en chimie $CF_4$

Le set de réactions utilisé dans ce module est le même que celui employé dans le module plasma (section 2.1.3). La géométrie du réacteur ainsi que les propriétés et températures des différentes surfaces ont également été décrites dans la section 2.1.1. Pour rappel, le réacteur simulé est un réacteur CCP double fréquence (13.56 MHz et 40.68 MHz) utilisé pour graver des substrats de 300 mm, dont le schéma est rappelé dans la figure 5.3. Le substrat et l'électrode alimentée sont maintenus en dessous de 20 °C, tandis que les autres surfaces en contact avec le plasma sont chauffées à une température de plus de 100 °C. L'écart (gap) entre le substrat et le haut de la chambre est de 5 cm. Le maillage utilisé dans notre simulation est caractérisé par des mailles de taille  $\Delta r = 0.25$  cm et  $\Delta z = 0.125$  cm.

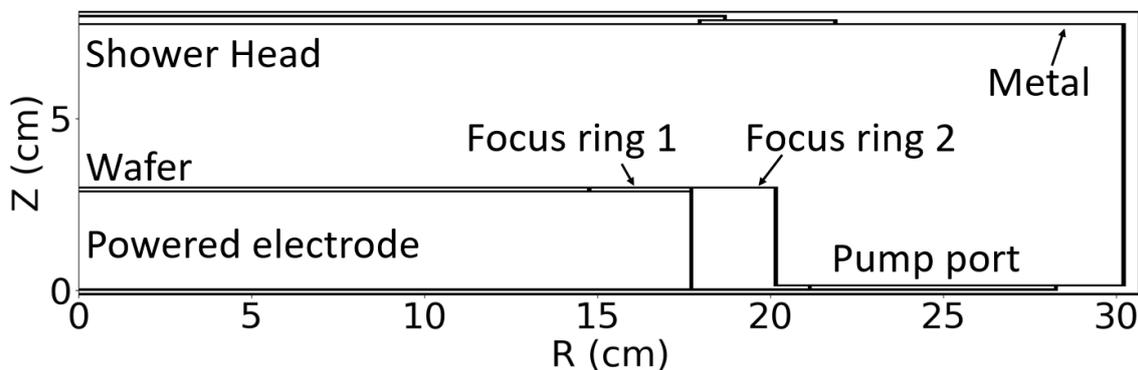


Figure 5.3 - Schéma du réacteur CCP utilisé dans cette étude.

Le flux de  $CF_4$  injecté dans la chambre est de 250 sccm. Dans nos conditions de référence, la puissance associée à la basse fréquence est  $P_{LF} = 500$  W, la puissance associée à la haute fréquence est  $P_{HF} = 1000$  W et

la pression est  $p = 30$  mTorr. Pour l'étude paramétrique,  $P_{LF}$  varie entre 100 et 900 W par palier de 200 W<sup>rr</sup>,  $P_{HF}$  varie entre 100 et 1500 W<sup>ss</sup> et  $p$  varie entre 30 et 200 mTorr<sup>tt</sup>. Ces valeurs ont été choisies pour couvrir la fenêtre de conditions opératoires associée au procédé de gravure des microlentilles en résine dans le réacteur de STMicroelectronics.

### 5.2.3 Simulation en chimie Ar

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des simulations complémentaires en chimie argon afin d'étudier l'impact de la chimie du plasma sur les IEADF, et ainsi pouvoir comparer nos résultats en chimie Ar et CF<sub>4</sub>. En particulier, nous avons commencé par tester l'influence du choix des fréquences d'excitation RF sur les IEADF en chimie argon. Cette analyse a notamment permis de justifier le choix du couple de fréquences (13.56 MHz et 40.68 MHz) utilisées dans le réacteur industriel, comme nous le verrons dans la partie 5.3. La chimie Ar a été choisie pour sa relative simplicité, qui facilite l'analyse des IEADF obtenues et la compréhension des mécanismes associés, tout en permettant de gagner du temps de calcul par rapport aux simulations en chimie CF<sub>4</sub>. Notons cependant que cette étude additionnelle ne s'inscrit pas dans le cadre de notre étude principale sur la gravure des microlentilles en résine.

Le set de réactions utilisé pour les simulations en chimie Ar est présenté dans les tableaux 5.I et 5.II. Les quatre espèces considérées sont l'argon dans son état fondamental (Ar), l'argon dans un état excité (Ar\*), l'ion argon positif (Ar<sup>+</sup>) et les électrons (e).

**Tableau 5.I, Réactions électroniques (e-M) incluses dans la simulation Ar**

n°	Réaction	Energie de seuil (eV)	Référence pour la section efficace
R1	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^* + e$	11.6	<a href="#">(Tachibana 1986)</a>
R2	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$	16	<a href="#">(Rapp et Englander-Golden 1965)</a>
R3	$e + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + e$	0	<a href="#">(McFarland et Kinney 1965)</a>
R4	$e + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$	4.43	<a href="#">(McFarland et Kinney 1965)</a>

**Tableau 5.II, Réactions entre espèces massives (M-M) incluses dans la simulation Ar**

n°	Réaction	A (cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	n	E <sub>a</sub> (eV)	Référence pour A, n et E <sub>a</sub>
R5	$\text{Ar}^* + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e$	6.20E-10	0	0	<a href="#">(Leichner et Ericson 1974)</a>
R6	$\text{Ar}^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+$	5.66E-10	0	0	<a href="#">(Ellis et al. 1976)</a>

La géométrie du réacteur et les propriétés de surface sont les mêmes que celles décrites précédemment (cf. section 2.1.1). Les conditions opératoires varient selon les études effectuées en chimie argon et seront détaillées dans les paragraphes correspondant à ces études.

## 5.3 Etude préliminaire : Impact des fréquences d'excitation RF en chimie Ar

Dans cette section, nous étudions l'impact du choix des fréquences d'excitation RF sur les IEADF dans un plasma d'argon pur. Cette étude supplémentaire a été motivée par le fait que les fréquences utilisées dans le réacteur industriel de STMicroelectronics (13.56 MHz et 40.68 MHz) sont étonnamment rapprochées pour

<sup>rr</sup>  $P_{LF} \in \{100, 300, 500, 700, 900\}$  W

<sup>ss</sup>  $P_{HF} \in \{100, 500, 1000, 1500\}$  W

<sup>tt</sup>  $p \in \{30, 60, 100, 200\}$  mTorr

un réacteur CCP double fréquence. En effet, le but d'un tel réacteur est normalement d'obtenir un contrôle indépendant de l'énergie des ions (en variant la puissance ou tension basse fréquence) et du flux d'ions (en variant la puissance ou tension haute fréquence). Pour atteindre ce but, avoir un écart important entre les fréquences est nécessaire pour vérifier les inéquations 1.6<sup>uu</sup> permettant d'éviter les couplages indésirables entre les effets des deux fréquences. Le facteur 3 entre les deux fréquences choisies pour le réacteur de STMicroelectronics est donc la limite basse pour obtenir un réacteur double-fréquence fonctionnel. Dans ces simulations, nous avons choisi de fixer les tensions RF plutôt que les puissances. Les tensions associées aux basse et haute fréquences sont  $V_{LF} = V_{HF} = 200$  V et la pression est  $p = 30$  mTorr. Le flux d'Ar injecté dans la chambre est de 250 sccm. Pour l'étude paramétrique, la haute fréquence est fixée à 68 MHz et la basse fréquence varie entre 2 et 28 MHz<sup>vv</sup>.

La figure 5.4 montre les fonctions de distribution normalisées en énergie des ions (nIEDF) obtenues pour les 3 valeurs de basse fréquence testées (2, 13.56 et 28 MHz). On observe sur cette figure que la largeur en énergie  $\Delta E$  des nIEDF diminue fortement (/9) lorsque la basse fréquence augmente, tandis que l'énergie moyenne ne change que faiblement (-9 %). Cette diminution est attendue puisque la formule reliant la largeur en énergie et la basse fréquence, déterminée par Benoit-Cattin et Bernard pour un réacteur simple fréquence (Benoit-Cattin et Bernard 1968) et adaptée pour un réacteur CCP double fréquence (Boyle et al. 2004), est :

$$\Delta E = \frac{4eV_{LF}}{\pi} \left( \frac{\tau_{LF}}{\tau_{ion}} \right) \quad (5.1)$$

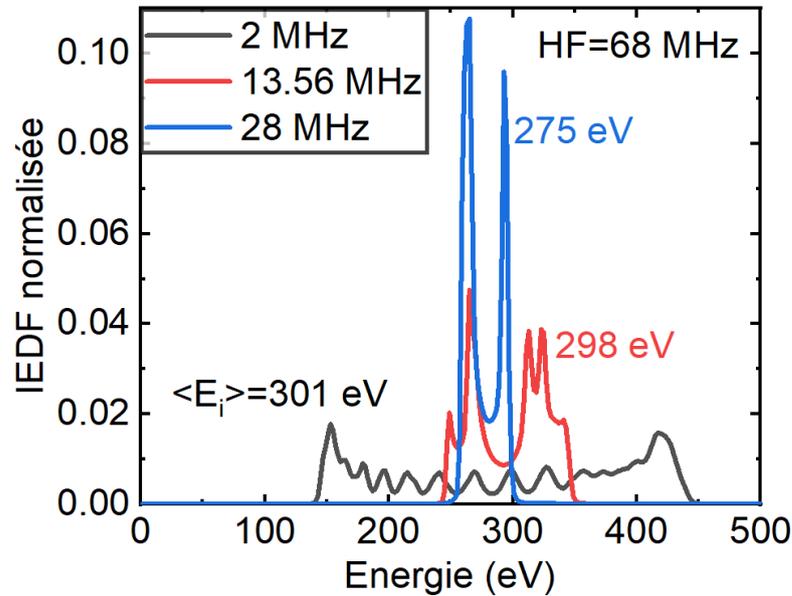
Où  $\frac{\tau_{LF}}{\tau_{ion}}$  est le ratio de la période LF sur le temps mis par un ion pour traverser la gaine. Ce dernier est donné par :

$$\tau_{ion} = 3\bar{s} \left( \frac{M_i}{2e\Delta V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

Où  $\bar{s}$  est l'épaisseur moyenne de la gaine,  $M_i$  est la masse de l'ion considéré et  $\Delta V$  la tension de la gaine.  $\Delta V$  et  $\bar{s}$  ne changeant pas de manière significative pour les fréquences LF testées,  $\tau_{ion}$  est quasi-constant lorsque l'on varie la basse fréquence et n'explique donc pas les variations de  $\Delta E$ . Dans les simulations présentées dans la figure 5.4,  $V_{LF}$  est fixé à 200 V mais  $\tau_{LF} = \frac{1}{LF}$  diminue lorsque LF augmente, ce qui explique la réduction de  $\Delta E$ .

Cette étude montre l'intérêt potentiel de choisir une basse fréquence LF élevée pour un procédé de gravure dans un réacteur CCP double fréquence industriel. Associé au fait que la haute fréquence HF est souvent fixée en-deça de 68 MHz dans ce type de réacteur pour éviter les effets électromagnétiques propres aux fréquences RF élevées [ondes stationnaires, interférences, non-uniformité, etc. (Yang et Kushner 2010)], l'écart entre les fréquences est alors volontairement faible. En effet, augmenter la basse fréquence et donc diminuer l'écart entre les fréquences choisies permet de mieux contrôler l'énergie des ions en obtenant des nIEDF plus resserrées, i.e. avec de moindres largeurs en énergie. Néanmoins, les couplages entre les effets des deux fréquences peuvent alors devenir plus importants, c'est pourquoi les 2 fréquences doivent malgré tout rester suffisamment espacées pour conserver l'intérêt de la double fréquence, à savoir un contrôle quasi-indépendant de l'énergie et du flux d'ions. Un compromis doit donc être trouvé par l'ingénieur procédé entre une nIEDF la plus fine possible, garantissant une énergie ionique bien définie lors des procédés de gravure, et des couplages trop importants, qui diminuent l'intérêt du réacteur CCP double fréquence.

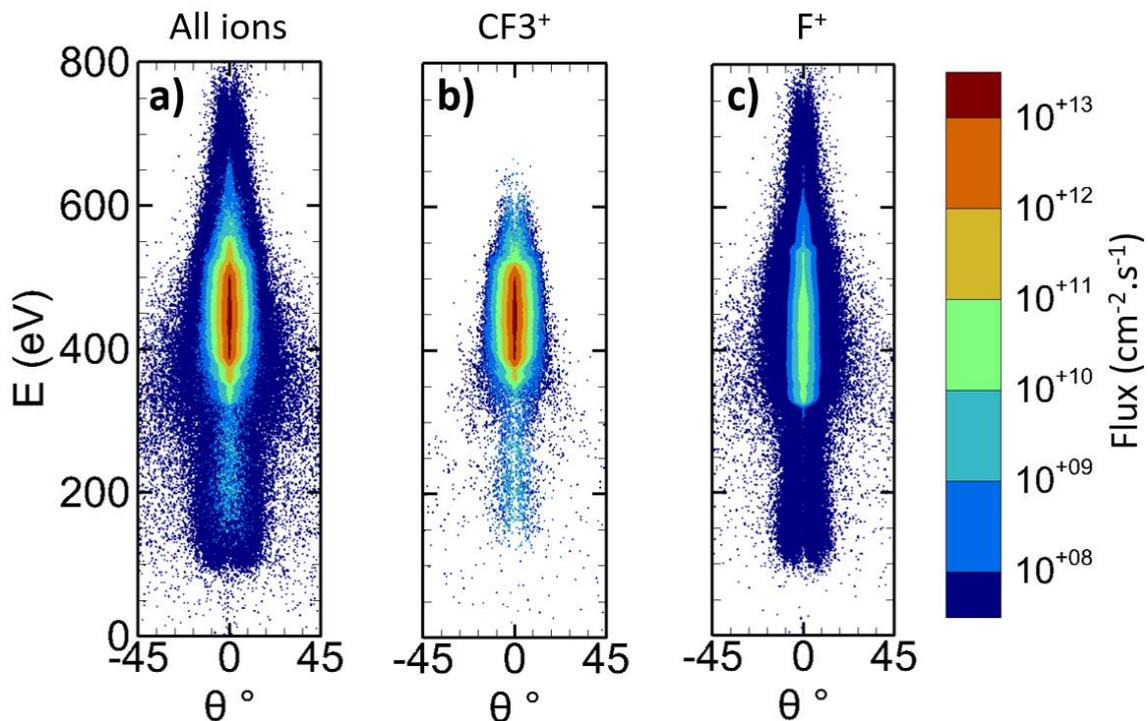
<sup>uu</sup>  $\omega_{HF}^2 V_{HF} \gg \omega_{LF}^2 V_{LF}$  et  $|V_{LF}| \gg |V_{HF}|$   
<sup>vv</sup>  $LF \in \{2, 13.56, 28\}$  MHz



**Figure 5.4** - Fonctions de distribution en énergie normalisées des ions (nIEDF) dans un plasma d'argon pur pour différentes basses fréquences (2, 13.56, 28 MHz) et une haute fréquence fixée à 68 MHz. (Ar, 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $V_{LF}=V_{HF}=200$  V, HF=68 MHz)

## 5.4 Etude du cas de référence en chimie $\text{CF}_4$

Nous allons à présent analyser les résultats obtenus lors de la simulation des EADF et des flux pour notre cas de référence. Cette simulation met en œuvre la configuration du réacteur ainsi que le set de réactions présentés dans les sections antérieures. Le débit de  $\text{CF}_4$  introduit dans la chambre est fixé à 250 sccm, la puissance associée à la basse fréquence est  $P_{LF} = 500$  W, la puissance associée à la haute fréquence est  $P_{HF} = 1000$  W et la pression est fixée à  $p = 30$  mTorr. Cette partie permettra d'expliquer la forme générale des EADF obtenues en chimie  $\text{CF}_4$  et de déterminer les espèces majoritaires impactant le substrat.



**Figure 5.5** - a) Fonction de distribution en angle et en énergie des ions (IEADF, somme des EADF des ions positifs), b) EADF de  $\text{CF}_3^+$  (69 amu) et c) EADF de  $\text{F}^+$  (19 amu) pour les conditions plasma de notre cas de référence. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

### 5.4.1 Fonction de distribution en angle et en énergie des ions (IEADF)

La figure 5.5a montre la fonction de distribution en angle et en énergie du flux d'ions (IEADF) au niveau du substrat dans nos conditions plasma de référence. Cette IEADF est la somme de la fonction de distribution en angle et en énergie (EADF) de tous les ions positifs présents dans le plasma de CF<sub>4</sub>. Elle indique que la plupart des ions ont une énergie d'environ 450 eV et une faible dispersion angulaire autour de 0°, car ils sont accélérés par la gaine du plasma en direction du substrat. La forme globale de l'IEADF peut être expliquée en étudiant l'EADF individuelle des différents ions composant le plasma. Les figures 5.5b et c montrent que des espèces lourdes telles que CF<sub>3</sub><sup>+</sup> (69 amu) forment le coeur de l'IEADF, tandis que des espèces plus légères telles que F<sup>+</sup> (19 amu) forment les ailes de la distribution. La largeur de la distribution en énergie et en angle des ions F<sup>+</sup> par rapport à CF<sub>3</sub><sup>+</sup> peut être expliquée par la différence de masse entre ces deux espèces (Zhang et al. 2015), (Kuypers et Hopman 1990). Les atomes de F étant plus légers, ils sont déviés à des angles plus élevés lors des collisions à cause de leur légèreté, ce qui élargit leur distribution angulaire. De plus, ils passent moins de temps dans la gaine, ce qui étend leur distribution en énergie. En effet, le temps mis par un ion pour traverser la gaine dépend de la racine de la masse de l'ion considéré (cf. équation 5.2) : un ion F<sup>+</sup> passe donc moins de temps dans la gaine qu'un ion CF<sub>3</sub><sup>+</sup>. En particulier, le calcul montre que F<sup>+</sup> met  $\frac{\tau_{ion,F^+}}{\tau_{LF}} = 4$  cycles LF pour traverser la gaine tandis que CF<sub>3</sub><sup>+</sup> met  $\frac{\tau_{ion,CF3^+}}{\tau_{LF}} = 7.5$  cycles. D'après la formule 5.1, la largeur en énergie de l'EADF de F<sup>+</sup> est donc supérieure à celle de CF<sub>3</sub><sup>+</sup> comme observé. L'explication physique à l'origine de cette différence est illustrée dans la figure 5.6 pour le cas d'un réacteur CCP simple fréquence.

Sur la gauche de cette figure, on peut voir deux scénari. Premièrement, un ion avec une masse élevée traverse la gaine lentement, et voit donc de multiples oscillations de la tension RF avant d'atteindre le substrat. Cet ion voit donc une tension RF moyennée, et est accéléré avec la même énergie qu'il entre dans la gaine au moment où la tension est au plus haut (point rouge) ou au plus bas (point bleu). Sa fonction de distribution en énergie, donnée en haut à droite, sera donc fine car tous les ions de cette espèce voient une tension moyennée sur une multitude de cycle RF. Dans le deuxième cas, un ion très léger traverse la gaine en un temps inférieur au temps nécessaire pour effectuer un cycle RF. Son énergie finale au niveau du substrat dépend donc beaucoup de la valeur de la tension RF au moment où il entre dans la gaine. Si la tension est élevée, son énergie le sera aussi (point rouge), si elle est basse, l'ion léger aura une énergie faible en atteignant le substrat (point bleu). La fonction de distribution en énergie d'un tel ion est donc très étendue en énergie, comme on peut le voir en bas à droite de la figure. Ajouter une deuxième fréquence change la forme de la courbe de la tension, mais les mécanismes et conclusions restent les mêmes. Dans notre cas, l'écart de masse entre CF<sub>3</sub><sup>+</sup> et F<sup>+</sup> n'étant pas très important, la différence entre les largeurs en énergie de leur distribution est donc moindre.

La figure 5.7 montre comment passer de la fonction de distribution en angle et en énergie des ions (IEADF) aux fonctions de distribution en énergie (nIEDF) et en angle (nIADF) normalisées. Pour passer de l'IEADF à l'nIEDF, il faut intégrer l'IEADF sur la variable angulaire  $\theta$  et diviser par le flux d'ion total  $\Gamma_i$ . De même, pour obtenir l'nIADF à partir de l'IEADF, il faut intégrer l'IEADF sur la variable d'énergie E et diviser par  $\Gamma_i$ . On peut ensuite se servir de l'nIEDF pour calculer l'énergie moyenne des ions en utilisant :

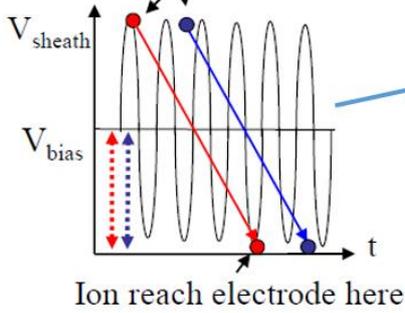
$$\bar{E}_i = \frac{\int_E E * nIEDF(E) dE}{\int_E nIEDF(E) dE} \quad (5.3)$$

On trouve alors une énergie moyenne des ions positifs de 447 eV au niveau du substrat pour nos conditions plasma de référence. Cette énergie est en relativement bon accord avec l'énergie approchée que l'on peut calculer avec la formule 1.3:  $\bar{E}_i \approx \Delta V \approx V_p - V_{bias}$ . En utilisant cette formule et les valeurs de  $V_p = 75$  V et  $V_{bias} = -378$  V calculées dans la section 4.3.2, on trouve une énergie moyenne de 453 eV, proche de celle obtenue à partir de l'nIEDF.

**Very high ion mass:  $\tau_{ion} \gg 1/\omega$**

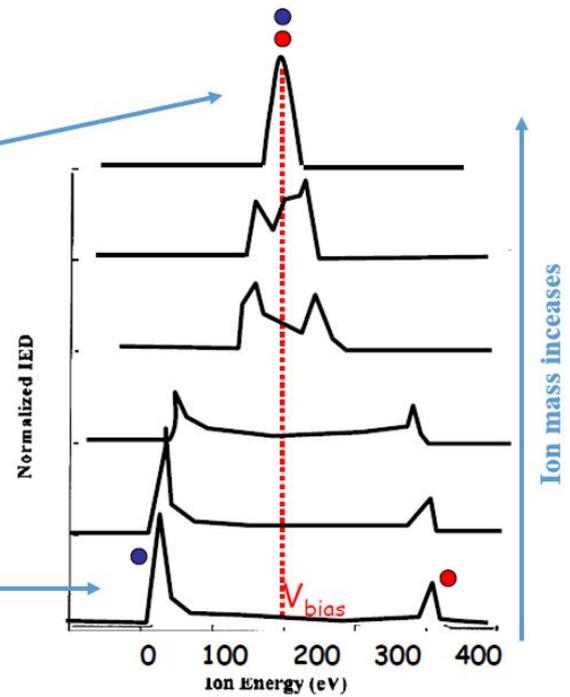
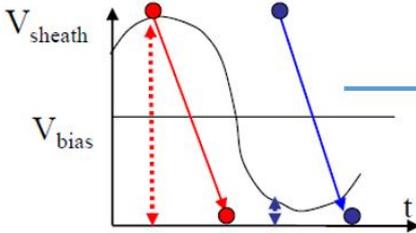
Ion enters sheath here

(● at  $V_s$  max; ● at  $V_s$  min)

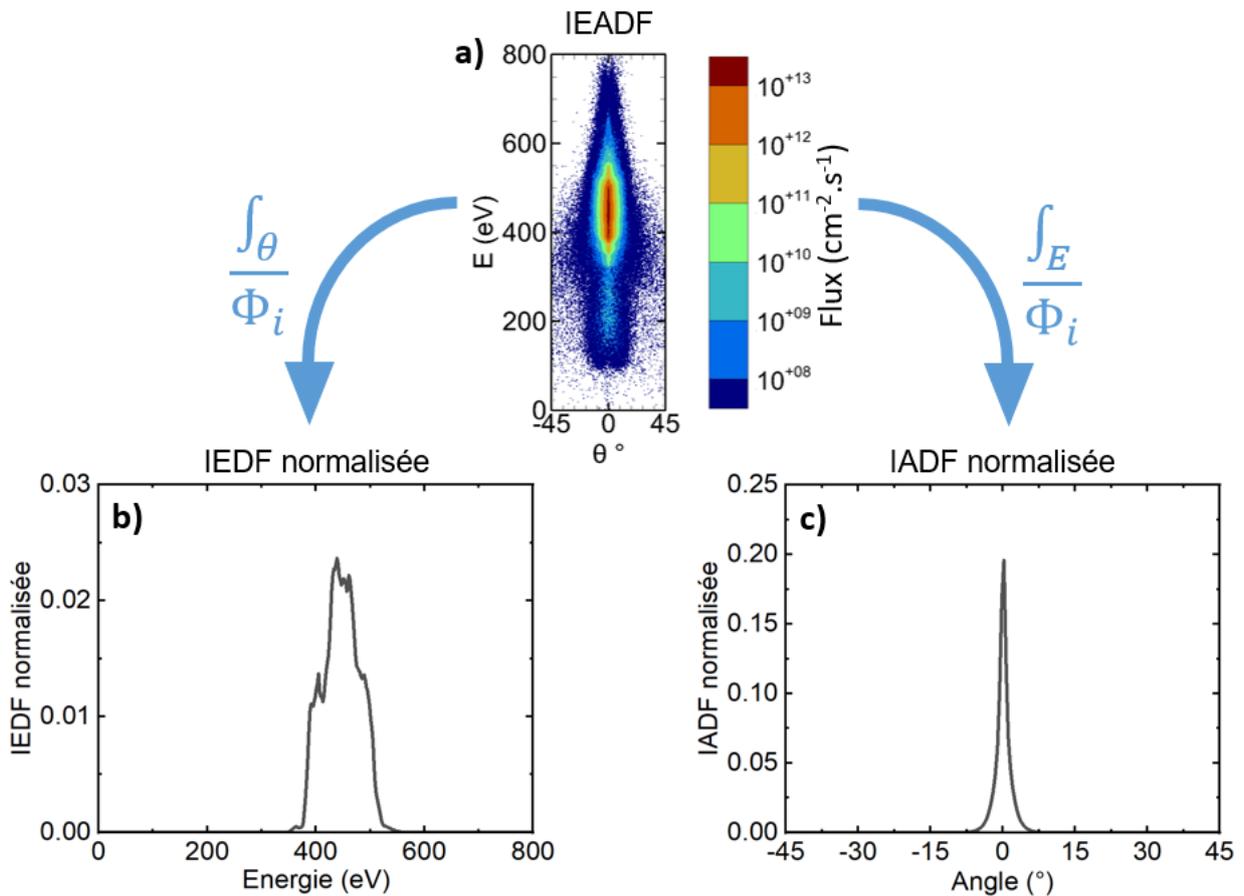


Ion reach electrode here

**Very low ion mass:  $\tau_{ion} < 1/\omega$**



**Figure 5.6** - Explications schématiques de l'obtention d'IEDF de différentes largeurs en fonction de la masse de l'ion considéré [adapté à partir de (Despiou-Pujo 2014)].



**Figure 5.7** - a) Fonction de distribution en angle et en énergie des ions (IEDAF, somme des EADF de tous les ions positifs), b) Fonction de distribution en énergie normalisée des ions (nIEDF, somme des nEDF des ions positifs) et c) fonction de distribution angulaire normalisée des ions (nIADF, somme des nADF des ions positifs) pour les conditions plasma de référence. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

La largeur en énergie de l'nIEDF peut être expliquée en utilisant le modèle développé dans l'étude de Benoit-Cattin et Bernard ([Benoit-Cattin et Bernard 1968](#)) pour un réacteur CCP simple fréquence (SF-CCP). Ce modèle permet notamment de calculer l'écart en énergie théorique entre les deux pics principaux de l'nIEDF obtenue dans un réacteur SF-CCP. En supposant que la tension instantanée dans la gaine varie comme  $V(t) = \bar{V}_s + \tilde{V}_s \sin(\omega_{RF}t)$ , la formule permettant de calculer cet écart en énergie, donnée dans le formalisme utilisé par Kawamura et al., est :

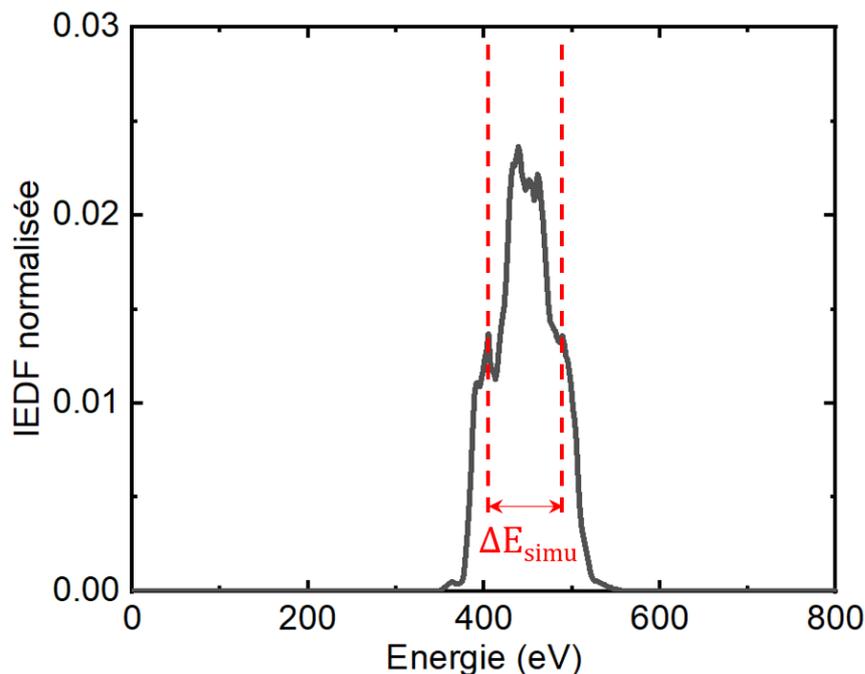
$$\Delta E = \frac{4e\tilde{V}_s}{\pi} \left( \frac{\tau_{RF}}{\tau_{ion}} \right) \quad (5.1 \text{ bis})$$

Où  $\frac{\tau_{RF}}{\tau_{ion}}$  est le rapport de la période RF sur le temps mis par un ion pour traverser la gaine.  $\tau_{ion}$  peut être calculé en utilisant la formule ([Kawamura et al. 1999](#)):

$$\tau_{ion} = 3\bar{s} \left( \frac{M_i}{2e\bar{V}_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.2 \text{ bis})$$

Avec  $\bar{s}$  et  $\bar{V}_s = \Delta V$  les taille et tension moyennes de la gaine, et  $M_i$  la masse ionique.

Bien que nos simulations correspondent au cas d'un réacteur CCP double fréquence, nous pouvons essayer d'estimer l'écart en énergie théorique de notre nIEDF en utilisant les formules [5.1 bis](#) et [5.2 bis](#). Pour cela, on prend  $\tilde{V}_s \sim V_{LF} = 468 \text{ V}$  et  $\tau_{RF} \sim \tau_{LF} = \frac{1}{LF} = \frac{1}{13.56 \times 10^6}$  car c'est la basse fréquence qui contrôle le comportement de la gaine plasma dans un réacteur DF-CCP ([Boyle et al. 2004](#)). On utilise l'épaisseur de la gaine  $\bar{s} = 0.63 \text{ cm}$  et la tension de gaine  $\bar{V}_s = 453 \text{ V}$  calculées dans la section [4.3.2](#). Enfin, on prend  $M = M_{CF_3^+} = 69 \text{ amu}$  car  $CF_3^+$  est l'ion positif majoritaire dans notre plasma (> 90 % du flux d'ions total). En utilisant ces valeurs, on trouve un écart en énergie théorique  $\Delta E_{th} = 79 \text{ eV}$ . Cette valeur est à comparer à la valeur de la largeur en énergie simulée  $\Delta E_{simu} = 84 \text{ eV}$ , définie comme l'écart en énergie entre les pics extrémaux de l'nIEDF, comme on peut le voir sur la figure [5.8a](#). Ainsi, une concordance satisfaisante entre la simulation et la théorie est observée dans nos conditions de référence.



**Figure 5.8** - Représentation graphique de la largeur en énergie de l'nIEDF ( $\Delta E$ ) simulée. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30 \text{ mTorr}$ ,  $P_{LF}=500 \text{ W}$ ,  $P_{HF}=1000 \text{ W}$ )

## 5.4.2 Flux des espèces ioniques et radicalaires impactant le substrat

Les flux des espèces impactant le substrat sont donnés sur la figure 5.9. Le flux d'ions majoritaire est celui de  $\text{CF}_3^+$  (93 % du flux d'ions total), suivi de  $\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{F}^+$  et  $\text{F}_2^+$  comme le montre la figure 5.9a. L'importance relative de chacun de ces flux correspond à la proportion relative des densités ioniques observées sur la figure 4.3. De même, les flux de radicaux impactant le substrat correspondent aux densités radicalaires présentées dans la figure 4.5a : le flux de radicaux majoritaire est celui de  $\text{F}$ , suivi de  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  et  $\text{F}_2$  (cf. figure 5.9b). Les flux des ions négatifs  $\text{F}^-$  et  $\text{CF}_3^-$  sont négligeables ( $< 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) car ils sont confinés au centre du plasma par le champ électrique qui règne dans la gaine.

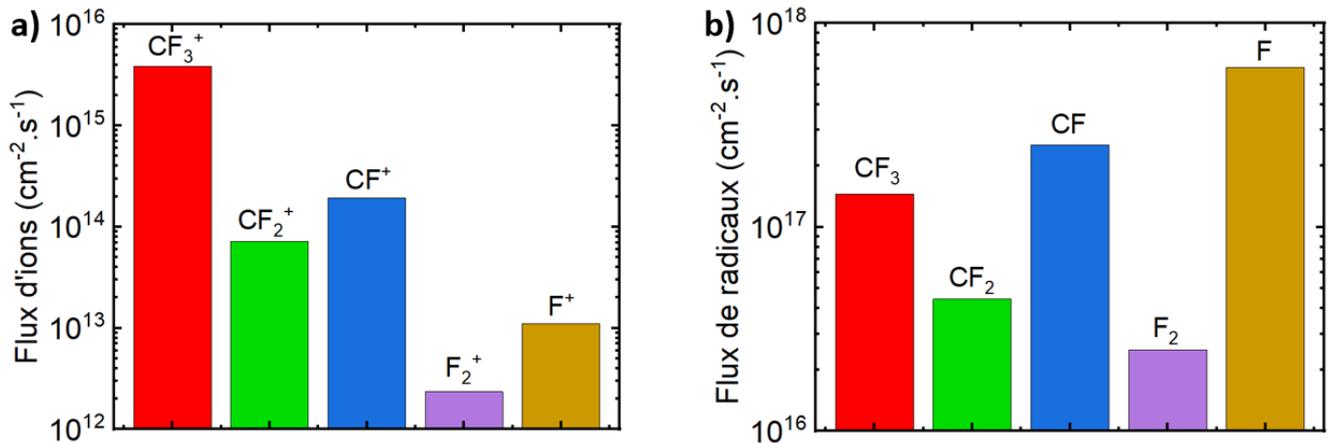


Figure 5.9 - a) Flux d'ions et b) flux de radicaux impactant le substrat pour les conditions plasma de référence. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30 \text{ mTorr}$ ,  $P_{LF}=500 \text{ W}$ ,  $P_{HF}=1000 \text{ W}$ )

## 5.5 Influence des conditions opératoires sur les flux et les EADF des espèces impactant le substrat

### 5.5.1 Contrôle de l'énergie ionique avec la puissance basse fréquence

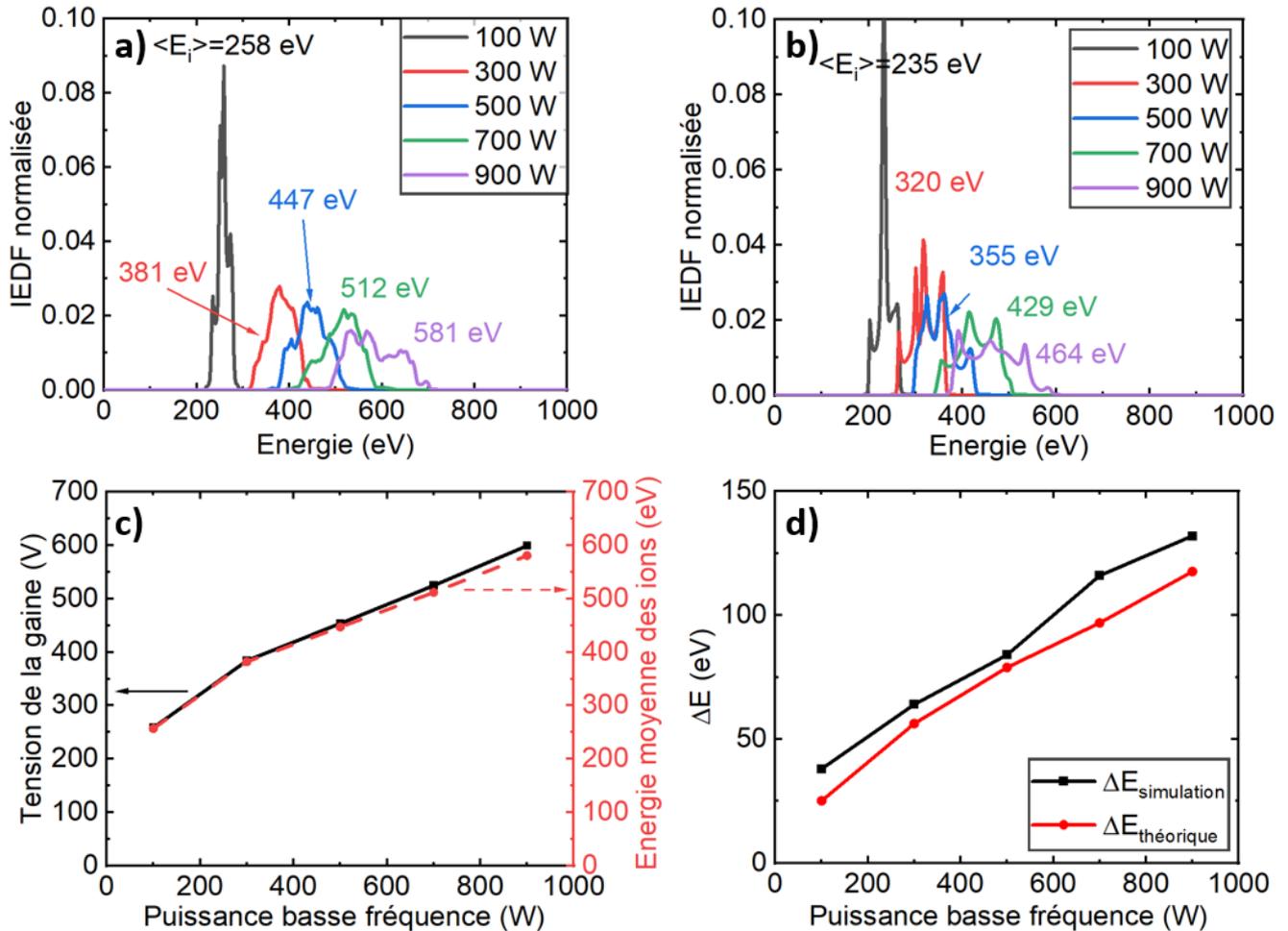
Cette section analyse l'impact de la puissance basse fréquence ( $P_{LF}$ ) sur les fonctions de distribution en énergie normalisées des ions (nIEDF), en particulier sur l'énergie moyenne des ions et sur la largeur en énergie de ces distributions. Nous étudierons aussi l'impact de la puissance basse fréquence sur les flux des espèces impactant le substrat. Dans cette étude, nous nous plaçons dans nos conditions de référence en chimie  $\text{CF}_4$  et faisons varier  $P_{LF}$  de 100 à 900 W par paliers de 200 W<sup>ww</sup>.

Les nIEDF obtenues pour différentes  $P_{LF}$  en chimie  $\text{CF}_4$  sont tracées sur la figure 5.10a. Comme attendu, on observe que l'énergie moyenne des ions augmente fortement ( $\times 2.3$ ) avec la puissance basse fréquence (cf. section 1.3.2). Cette augmentation de l'énergie moyenne est due à la hausse de la tension de gaine, comme le montre la figure 5.10c, en accord avec la formule 1.3<sup>xx</sup>. Elle est aussi observée en chimie Ar sur la figure 5.10b, avec une élévation d'un facteur 2 pour les mêmes conditions opératoires. On constate également une augmentation de la largeur en énergie  $\Delta E$  des nIEDF avec  $P_{LF}$  ( $\times 3.5$  pour la chimie  $\text{CF}_4$  et  $\times 2.5$  pour l'Ar). La figure 5.10d montre l'évolution de  $\Delta E$  simulée et de  $\Delta E$  théorique (cf. formule 5.1 bis du modèle de Benoit-Cattin et Bernard) en chimie  $\text{CF}_4$ . Dans les deux cas, une augmentation de la largeur en énergie est observée. L'écart entre la courbe simulée et la courbe théorique est probablement dû au fait que le modèle utilisé pour calculer  $\Delta E$  théorique a été développé pour un CCP simple fréquence, et adapté pour notre réacteur double fréquence en supposant que le comportement de la gaine est entièrement piloté par la basse fréquence. Néanmoins, l'utilisation de ce modèle est utile pour comprendre la physique sous-jacente. En effet,

<sup>ww</sup>  $P_{LF} \in \{100, 300, 500, 700, 900\} \text{ W}$

<sup>xx</sup>  $\bar{E}_i \approx \Delta V \approx V_p - V_{bias}$

$\frac{\tau_{RF}}{\tau_{ion}}$  ne varie pas de manière significative avec  $P_{LF}$  (-5 %) tandis que  $V_{LF}$  augmente fortement ( $\times 4.4$ ). C'est donc cette augmentation de  $V_{LF}$  qui cause une élévation de  $\Delta E$  d'après la formule [5.1 bis](#).

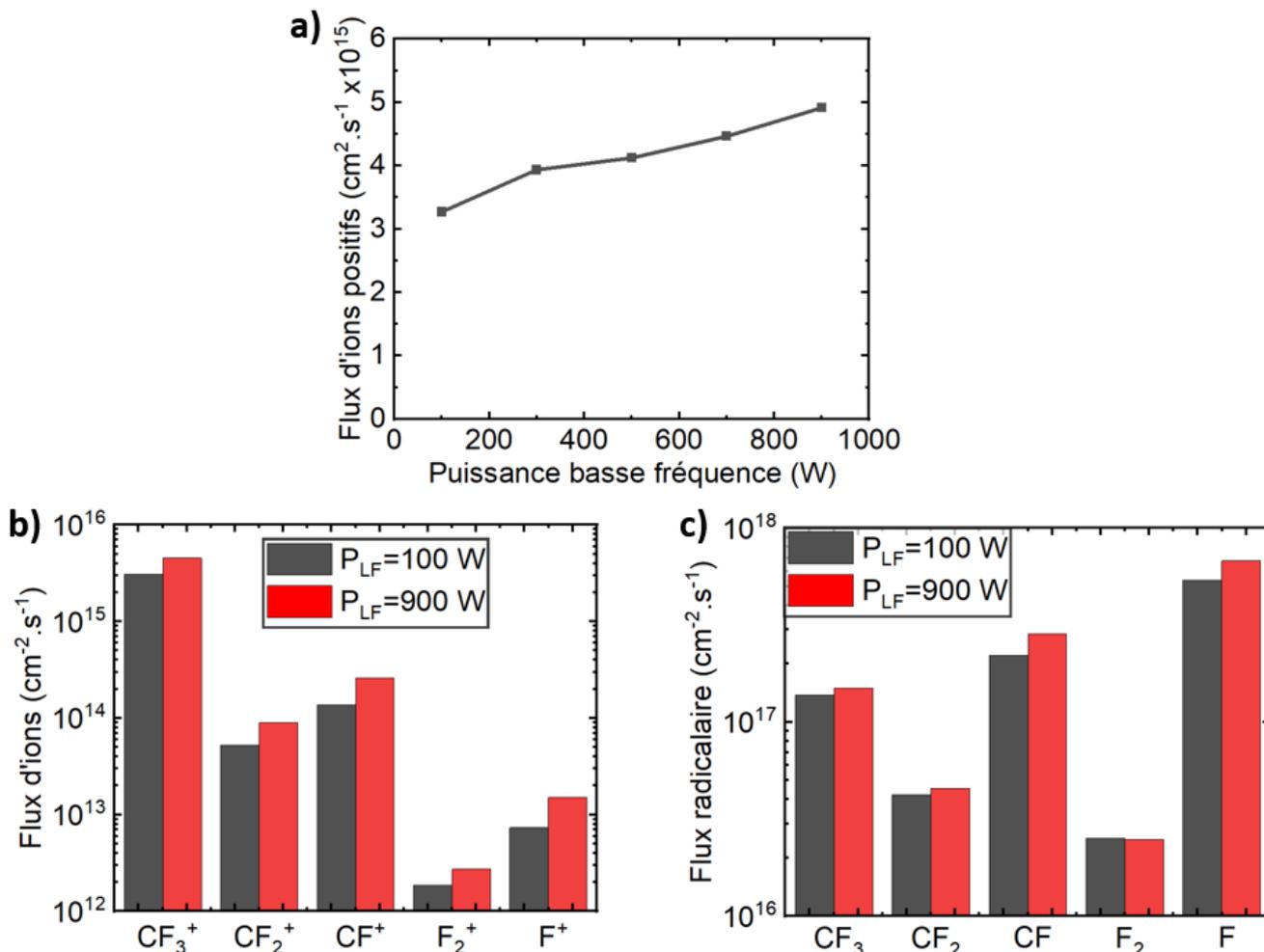


**Figure 5.10** - a) Fonction de distribution en énergie normalisée des ions (nIEDF) pour différentes puissances basses fréquences en chimie  $CF_4$  ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W). b) Fonction de distribution en énergie normalisée des ions (nIEDF) pour différentes puissances basses fréquences en chimie Ar (Ar, 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W). c) Tension de la gaine et énergie moyenne des ions en fonction de la puissance basse fréquence ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W). d) Largeur des nIEDF en fonction de la puissance basse fréquence. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W).

Le flux d'ions positifs en fonction de la puissance basse fréquence est donné dans la figure [5.11a](#). On constate une légère augmentation de ce flux (+ 50 %) avec  $P_{LF}$ , corrélée à l'élévation de la densité ionique observée dans la figure [4.13a](#). Cette augmentation du flux d'ions avec  $P_{LF}$  est non négligeable, et reflète un couplage indésirable entre les effets de nos deux fréquences. En effet, l'intérêt majeur des réacteurs CCP double fréquence est de pouvoir contrôler indépendamment l'énergie des ions avec la basse fréquence, et le flux d'ions avec la haute fréquence (cf. section [1.3.2](#)). Dans notre cas, ce couplage entre les effets des deux fréquences n'est pas surprenant puisque les deux fréquences utilisées dans le procédé de gravure étudié (13.56 MHz et 40.68 MHz) sont proches l'une de l'autre comparé à d'autres réacteurs DF-CCP étudiés dans la littérature [2-27 MHz, ([Lee et al. 2005](#)); 2-60 MHz, ([Liu et al. 2013](#)); 13.56-100 MHz ([Sharma et al. 2018](#))]. Ceci étant dit, même si notre basse fréquence a un effet indésirable sur le flux d'ions positifs, l'augmentation est de seulement 50 %, alors que l'énergie des ions est multipliée par un facteur 2.3 (+ 130 %). Elle affecte donc toujours principalement l'énergie des ions, comme attendu.

Les figures [5.11b](#) et c montrent les flux des espèces ioniques et radicalaires impactant le substrat pour nos puissances basse fréquence extrêmes ( $P_{LF}=100$  W et 900 W). Les variations de ces flux au niveau du substrat sont corrélées aux variations des densités des espèces au centre du plasma (cf. figure [4.13](#)). En

particulier, le flux de  $CF_3^+$  augmente de 48 % et reste le flux d'ion dominant, tandis que le flux de F augmente de 26 % (à comparer à leur augmentation de densité respective de 26 % et 22 %).



**Figure 5.11 - a)** Evolution du flux d'ions positifs impactant le substrat avec la puissance basse fréquence. **Flux b)** ioniques et **c)** radicalaires impactant le substrat pour les puissances basse fréquence extrêmes. (CF<sub>4</sub>, 250 sccm, p=30 mTorr, P<sub>HF</sub>=1000 W)

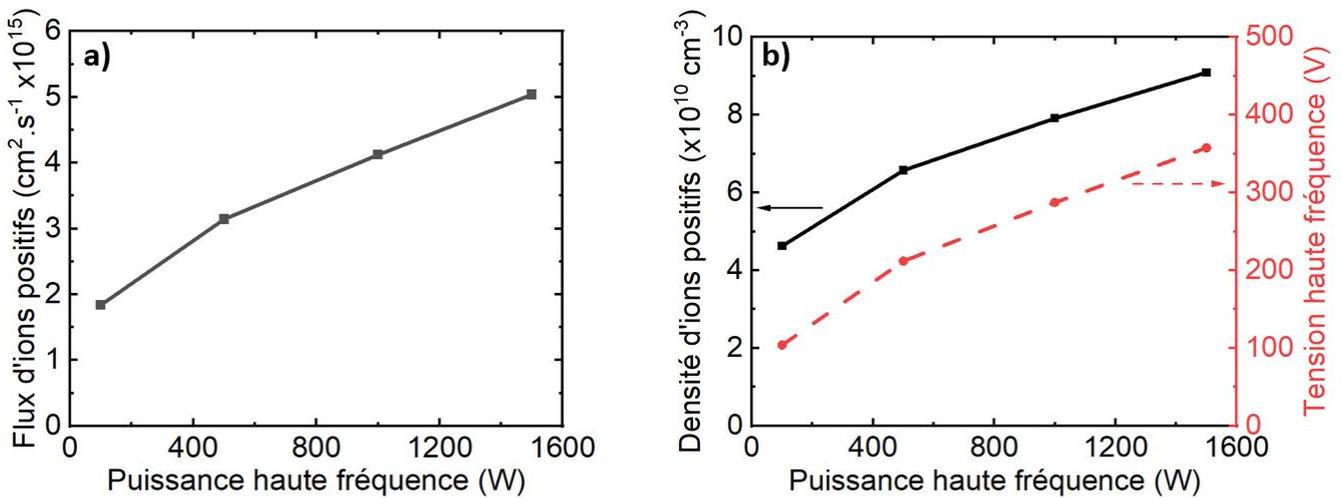
## 5.5.2 Contrôle du flux ionique avec la puissance haute fréquence

Dans cette section, nous étudions l'impact de la puissance haute fréquence  $P_{HF}$  sur le flux d'ions positifs total impactant le substrat. Nous analysons aussi l'impact de  $P_{HF}$  sur les flux individuels de chaque espèce plasma, sur l'énergie moyenne des ions et sur l'nIEDF. Pour cette étude, nous nous plaçons dans nos conditions de référence en chimie CF<sub>4</sub> et faisons varier  $P_{HF}$  entre 100 et 1500 W<sup>yy</sup>.

La figure 5.12a montre une augmentation du flux d'ions positifs total  $\Gamma_i$  impactant le substrat avec la puissance haute fréquence ( $\times 2.7$ ). Cette augmentation du flux est expliquée par une augmentation de la densité d'ions positifs au cœur du plasma, puisque le flux d'ions est proportionnel à la densité ionique. Cette augmentation de densité ionique est quant à elle corrélée à une augmentation de la tension  $V_{HF}$  associée à la haute fréquence, comme on peut le voir dans la figure 5.12b. En effet, ces deux quantités sont reliées par la relation ci-dessous dans un réacteur CCP double fréquence (Lieberman et Lichtenberg 2005) (cf. section 1.3.2):

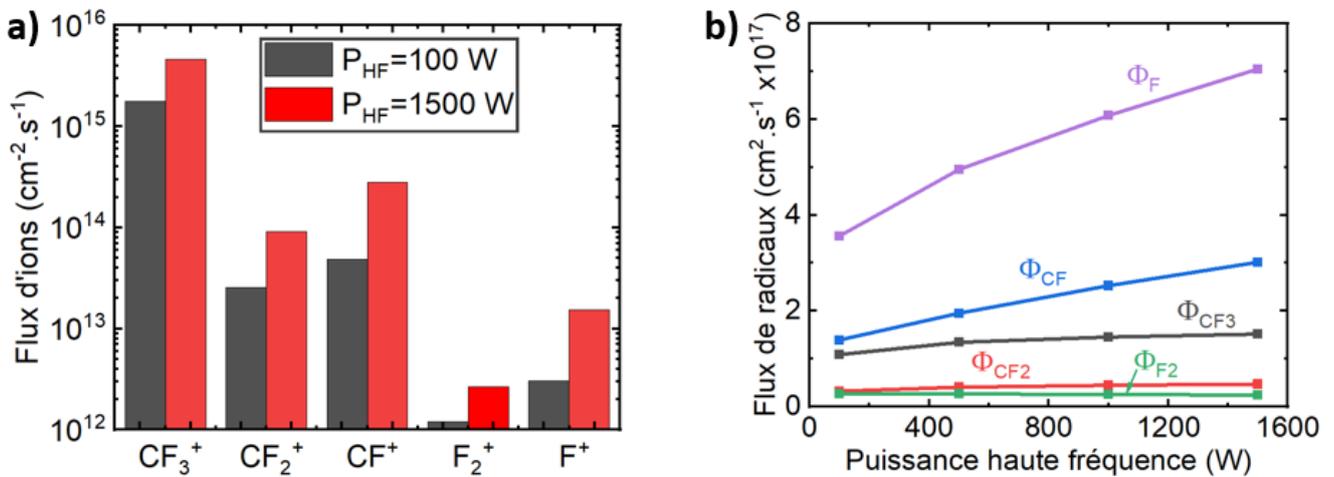
$$n_i^+ \propto \omega_{HF}^2 V_{HF}$$

<sup>yy</sup>  $P_{HF} \in \{100, 500, 1000, 1500\}$  W



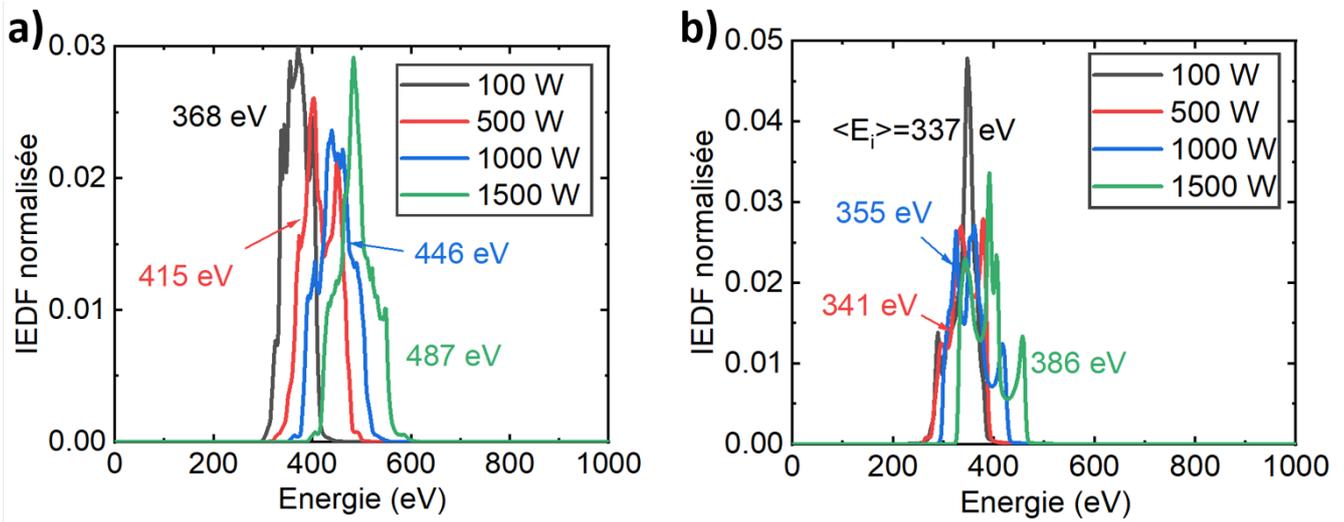
**Figure 5.12 - a)** Flux d'ions positifs total impactant le substrat et **b)** densité d'ions positifs au centre du plasma et tension haute fréquence  $V_{HF}$  en fonction de la puissance haute fréquence. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W)

Les flux ioniques et radicalaires des espèces plasma impactant le substrat sont donnés dans la figure 5.13. Tous les flux d'ions augmentent avec  $P_{HF}$ , sans changer de manière significative les proportions relatives des ions atteignant le substrat. Ils suivent les mêmes tendances que les densités ioniques rapportées dans la figure 5.14b. En particulier, le flux de  $CF_3^+$  est multiplié par un facteur 2.6. Les flux de radicaux augmentent aussi avec  $P_{HF}$ , mais, contrairement aux densités de CF et  $CF_3$  calculées au centre du plasma (figure 4.14c), le flux de CF atteignant le substrat est supérieur au flux de  $CF_3$  quelle que soit la puissance appliquée, comme on peut le voir sur la figure 5.13b. Le flux de F est multiplié par un facteur 2 quand  $P_{HF}$  passe de 100 W à 1500 W à cause de l'augmentation de la densité de F au cœur du plasma (figure 4.14c).



**Figure 5.13 - a)** Flux d'ions impactant le substrat pour les puissances haute fréquence extrêmes. **b)** Evolution des flux radicalaires impactant le substrat avec la puissance haute fréquence. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W)

Sur la figure 5.14a, on peut voir que l'nIEDF varie peu avec la puissance haute fréquence. La largeur de l'nIEDF augmente de 53 % à cause de la diminution de l'épaisseur de la gaine avec  $P_{HF}$ , observée dans la figure 4.15. On voit également une faible élévation de l'énergie moyenne de 32 %, causée par les variations de  $V_{bias}$  avec  $P_{HF}$  (+37 %) discutées dans la section 4.4.2. Pour des conditions opératoires identiques, des modifications similaires sont observées en chimie Ar sur la figure 5.14b, avec une augmentation de l'énergie de 15 % et une multiplication de la largeur en énergie par un facteur 2. Ces légères modifications de l'nIEDF avec  $P_{HF}$ , en particulier l'augmentation de l'énergie moyenne, soulignent de nouveau le couplage existant entre les effets de nos deux fréquences.

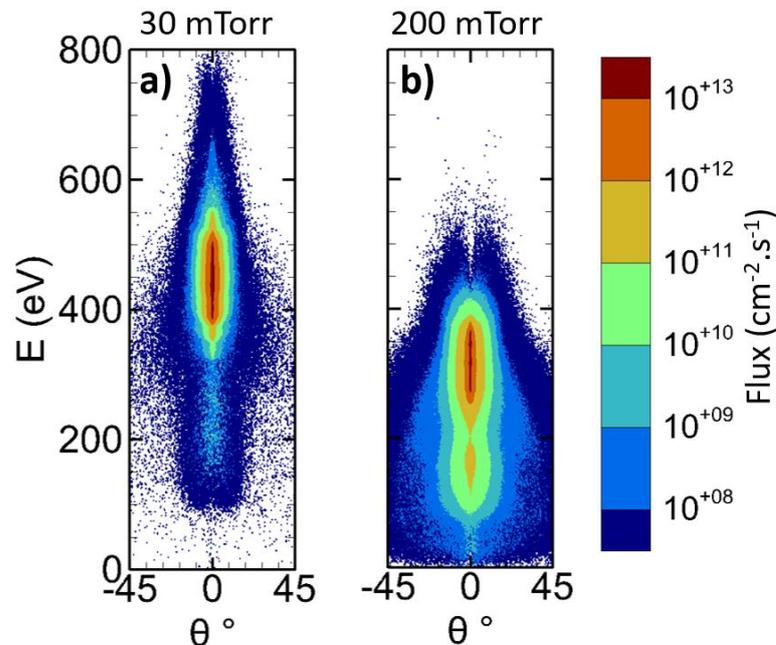


**Figure 5.14** - Fonction de distribution en énergie normalisée des ions (nIEDF) pour différentes puissances haute fréquence en chimie **a)**  $\text{CF}_4$  ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W) et **b)** Ar (Ar, 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W).

### 5.5.3 Impact de la pression sur les IEADF

Cette section se concentre sur l'impact de la pression sur les IEADF et les flux des espèces impactant le substrat. Pour cette dernière étude, nous nous plaçons dans nos conditions de référence en chimie  $\text{CF}_4$  et faisons varier la pression  $p$  de 30 mTorr à 200 mTorr<sup>zz</sup>.

Les IEADF obtenues pour nos pressions extrêmes (30 mTorr et 200 mTorr) sont données dans la figure 5.15. L'augmentation de la pression a trois effets majeurs sur l'IEADF : i) l'énergie moyenne des ions diminue, ii) à haute pression, un pic apparaît à basse énergie, et enfin iii) la dispersion angulaire de l'IEADF augmente. Ce dernier effet est dû à l'augmentation du nombre de collisions dans la gaine avec la pression. Cette élargissement de la distribution angulaire des ions pourrait notamment avoir un impact délétère sur la gravure de motifs à rapport d'aspect élevé (Janes et Pilz 1993).



**Figure 5.15** - Fonction de distribution en angle et en énergie des ions (IEADF) pour une pression de **a)** 30 mTorr et **b)** 200 mTorr. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W)

<sup>zz</sup>  $p \in \{30, 60, 100, 200\}$  mTorr

Pour avoir une vision plus claire de l'effet de la pression sur l'énergie des ions, observons les nIEDF obtenues pour différentes pressions (figure 5.16a). Pour des pressions inférieures à 100 mTorr, l'nIEDF est peu affectée par la pression. Au-dessus de ce seuil, l'énergie moyenne diminue (- 44%) à cause d'une baisse de la tension de gaine (- 40 % rapportée dans la figure 4.22) et un pic à basse énergie apparaît. Ce dernier est dû aux réactions d'échange de charges (R32-40 dans la table 2.VI), dont l'effet devient plus important avec la pression à cause de l'augmentation du nombre de collisions dans la gaine (Kawamura et al. 1999), (Wild et Koidl 1989). Ce pic à basse énergie est aussi observé en chimie Ar à haute pression. Pour ces simulations en argon, nous avons choisi de fixer  $V_{LF}$  et  $V_{HF}$  (plutôt que les puissances RF) à 200 V. Les pics des nIEDF restent donc fixes et le seul effet majeur de la pression est l'apparition de la population d'ions à basse énergie créée par les réactions d'échange de charge au-dessus de 100 mTorr.

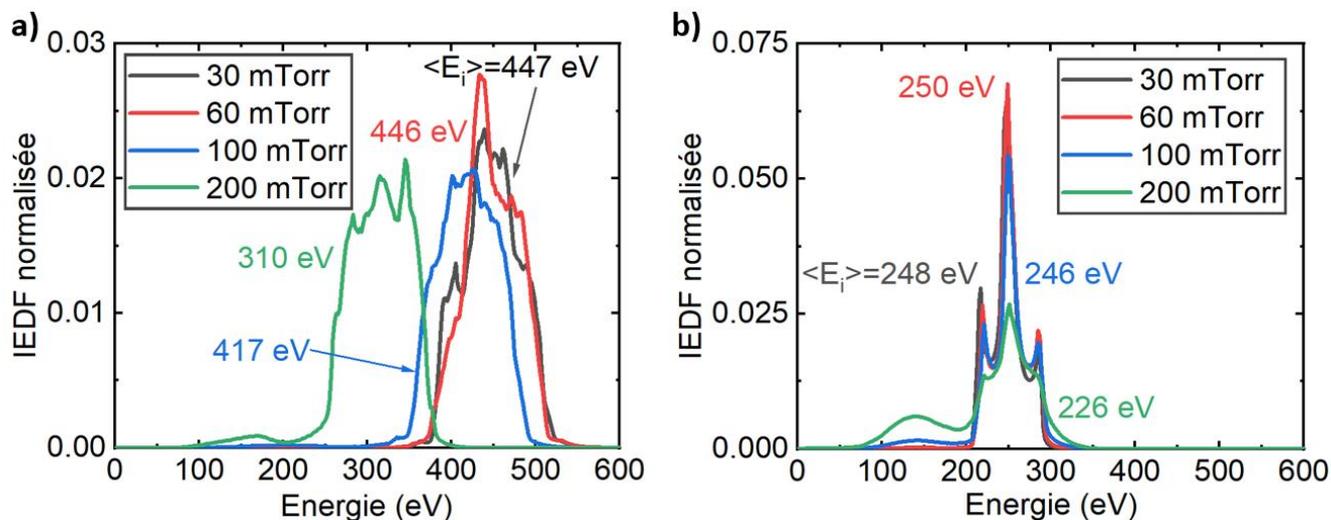
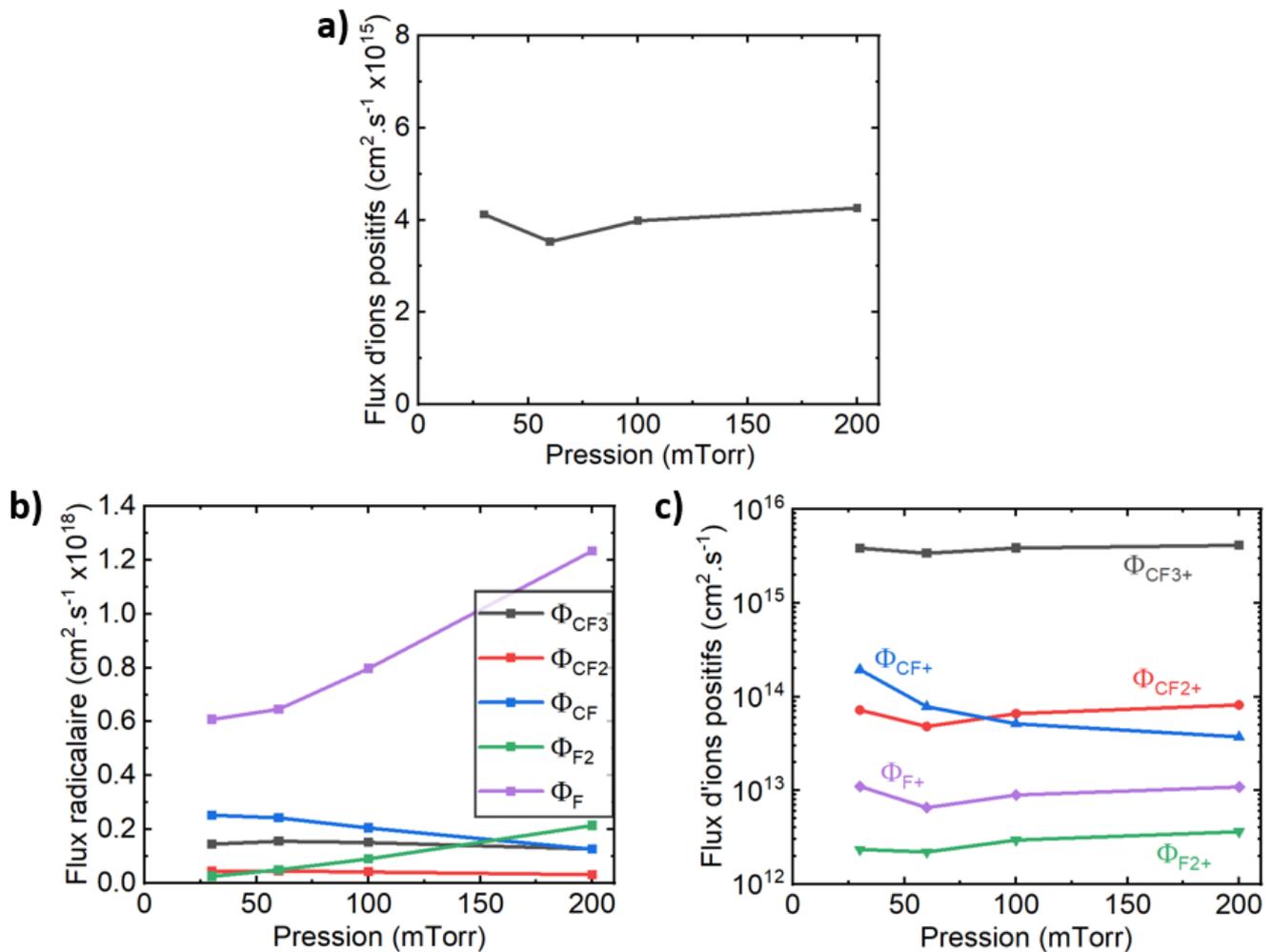


Figure 5.16 - Fonction de distribution en énergie normalisée des ions (nIEDF) pour différentes pressions en chimie a) CF<sub>4</sub> (CF<sub>4</sub>, 250 sccm, P<sub>LF</sub>=500 W, P<sub>HF</sub>=1000 W) et b) Ar (Ar, 250 sccm, V<sub>LF</sub>=V<sub>HF</sub>=200 V).

Sur la figure 5.17a, nous observons que le flux ionique ne change pas de manière significative lorsque la pression augmente, ce qui est cohérent avec d'autres observations faites dans des réacteurs CCP. En particulier, You et al. ont montré uniquement de légères variations du flux ionique avec la pression, pour une chimie à base de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (95/5%) dans un réacteur DF-CCP (You et al. 2014). Ce flux d'ions constant est aussi en accord avec nos mesures de vitesse de gravure constantes avec la pression, que nous présenterons dans la section 6.4.3.

On peut observer sur la figure 5.17b que les flux de radicaux F et de molécules F<sub>2</sub> augmentent fortement avec la pression ( $\times 2$  et  $\times 8.5$  respectivement), tandis que les flux des espèces CF<sub>x</sub> ( $x \in [1,3]$ ) diminuent légèrement. Ces variations des flux de radicaux sont causées par les changements de densité au-dessus du substrat discutés dans la section 4.4.3. Les flux d'ions positifs individuels suivent les mêmes variations que le flux d'ions total, comme on peut le voir dans la figure 5.17c, sauf pour le flux de CF<sup>+</sup> qui décroît avec la pression ( $/ 5.2$ ). En effet, CF<sup>+</sup> est principalement créé par ionisation de CF par la réaction R9 ( $e + CF \rightarrow CF^+ + e + e$ , tableau 2.III), or la densité de CF dans le plasma diminue avec la pression (figure 4.20c). Les ions CF<sub>3</sub><sup>+</sup> et CF<sub>2</sub><sup>+</sup> sont quant à eux majoritairement produits par ionisation dissociative du CF<sub>4</sub><sup>aaa</sup> et leurs flux ne suivent donc pas les variations de densité de radicaux CF<sub>3</sub> et CF<sub>2</sub>.

<sup>aaa</sup> R14:  $e + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F + e + e$   
R16:  $e + CF_4 \rightarrow CF_2^+ + F + F + e + e$



**Figure 5.17 - a)** Flux d'ions positifs impactant le substrat en fonction de la pression. **Evolution b)** des flux d'ions positifs et **c)** des flux radicalaires impactant le substrat avec la pression. ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W)

## 5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé le Plasma Chemistry Monte Carlo Module (PCMCM, 2.2), pour simuler les fonctions de distribution en énergie et en angle (IEADF) des espèces impactant le substrat (ions positifs, radicaux). Ce module utilise comme paramètres d'entrée les résultats du module plasma présenté dans le chapitre 4. Les fonctions de distribution calculées par le PCMCM seront ensuite utilisées dans le prochain module (MCFPM) pour simuler la gravure de motifs. Nous avons également présenté les flux des espèces impactant le substrat calculés par le FKM (2.1). Ces grandeurs ont une incidence directe sur la gravure : les IEADF nous renseignent sur la manière dont les espèces interagissent avec le substrat (avec quels énergies et angles d'incidence), tandis que les flux nous renseignent sur les espèces prédominantes ou minoritaires au niveau du substrat. L'étude de ces paramètres permet donc d'établir un lien entre le plasma et le processus de gravure. Pour valider nos simulations, nous avons confronté nos résultats à ceux disponibles dans la littérature. En effet, la configuration de notre réacteur industriel, utilisé en production chez STMicroelectronics, ne nous a pas permis de mettre en place les diagnostics requis pour mesurer directement les flux et les IEADF au niveau du porte-substrat.

Pour nos conditions plasma de référence en chimie  $\text{CF}_4$ , l'IEADF montre que les ions impactent le substrat avec une énergie d'environ 450 eV et une faible dispersion angulaire autour de  $0^\circ$ . La forme globale de l'IEADF peut être expliquée en étudiant les EADF individuelles des ions qui la composent : les EADF des ions massifs comme  $\text{CF}_3^+$  forment le cœur de la distribution, tandis que les ailes de la distribution sont dues aux ions légers tels que  $\text{F}^+$ . La forme globale de la fonction de distribution en énergie normalisée des ions (nIEDF), obtenue en intégrant l'IEADF sur les angles et en divisant le résultat par le flux d'ions total, a pu être partiellement expliquée grâce à un modèle simplifié. La position du pic de l'nIEDF est directement liée à

la tension de gaine, tandis que sa largeur est liée à la tension basse fréquence  $V_{LF}$  et au rapport du temps mis par un ion pour traverser la gaine ( $\tau_{ion}$ ) sur la période du cycle RF associée à la basse fréquence ( $\tau_{LF} = 1/LF$ ). Nous avons également constaté que le flux d'ions majoritaire impactant le substrat est celui de  $CF_3^+$  ( $\approx 93\%$  du flux d'ions total), tandis que le flux de radicaux majoritaire est celui de F, suivi de CF et  $CF_3$ . Ces flux incidents sont en accord avec les densités des espèces calculées au cœur du plasma par le module précédent.

Concernant l'impact des puissances RF, nous avons montré que l'énergie des ions et la forme globale des nIEDF sont principalement déterminées par la puissance basse fréquence ( $P_{LF}$ ), tandis que la puissance haute fréquence ( $P_{HF}$ ) contrôle le flux d'ions impactant le substrat, comme attendu dans un réacteur CCP double fréquence. Néanmoins, une légère augmentation du flux d'ions est observée lorsque  $P_{LF}$  augmente, et de même, l'énergie moyenne des ions s'élève faiblement lorsque  $P_{HF}$  varie. Ces couplages indésirables entre les effets de nos deux fréquences (13.56 MHz et 40.68 MHz) ont été attribués à leur proximité. En effet, elles ne sont séparées que par un facteur 3, tandis que dans des réacteurs double fréquence plus classiques, les fréquences sont souvent séparées par un facteur supérieur à 10. Cette proximité entre nos deux fréquences est justifiée pour le procédé de gravure étudié dans le réacteur industriel. En effet, diminuer l'espacement entre les fréquences choisies permet de mieux contrôler l'énergie des ions en obtenant des nIEDF plus resserrées, avec de moindres largeurs en énergie. Néanmoins, le couplage entre les effets des deux fréquences devenant plus important dans ce cas, les deux fréquences doivent malgré tout rester suffisamment espacées pour conserver l'intérêt de la double fréquence, qui doit permettre un contrôle quasi-indépendant de l'énergie et du flux d'ions. Un compromis doit donc être trouvé entre une nIEDF la plus fine possible, garantissant une énergie ionique bien définie, et des couplages trop importants qui diminuent l'intérêt du réacteur CCP double fréquence.

Enfin, nous avons montré que la pression augmente la dispersion angulaire des ions dans l'IEADF. Nous avons aussi vu qu'elle a peu d'influence sur l'nIEDF en dessous de 100 mTorr. Au-dessus de ce seuil, l'énergie moyenne des ions diminue et un pic à basse énergie apparaît dans l'nIEDF à cause des réactions d'échange de charges qui deviennent plus importantes dans la gaine. Enfin, le flux d'ions positifs impactant le substrat reste quasi-constant lorsque la pression augmente, tandis que les flux de F et de  $F_2$  augmentent fortement et les flux des espèces  $CF_x$  ( $x \in [1,3]$ ) diminuent. Ces variations des flux de radicaux sont en accord avec les variations des densités de radicaux observées dans le chapitre 4.

# Chapitre 6

## Simulation de la gravure de résines carbonées en chimie $CF_4$

### 6.1 Motivations et objectifs de l'étude

Le principal défi lors du développement d'un procédé de gravure d'une microlentille sphérique est de contrôler sa forme finale dans les 3 dimensions. Dans le procédé industriel, l'objectif de l'étape de gravure par plasma est de modifier la forme de la microlentille servant de masque dur pour combler l'écart (gap) existant entre les microlentilles suite à l'étape de fluage thermique. La figure 6.1 illustre ce procédé : on peut voir l'élargissement de la microlentille initiale (masque dur obtenu par fluage thermique, en jaune sur la figure) durant son transfert dans la résine sous-jacente (en bleue sur la figure).

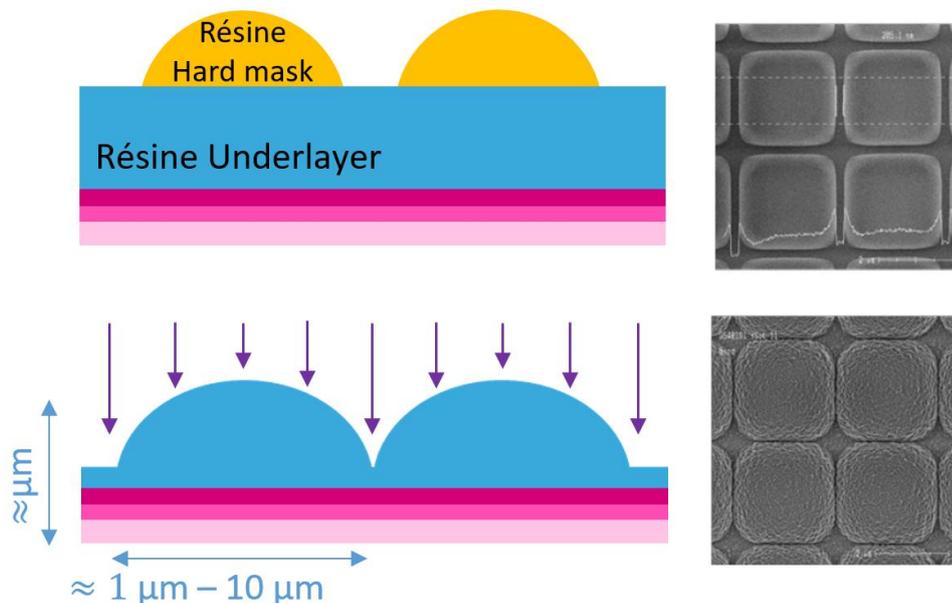


Figure 6.1 – Schéma et vue de dessus de l'étape de gravure des microlentilles.

Dans ce chapitre, l'objectif est d'utiliser le module de gravure MCFPM (Monte Carlo Feature Profile Model) et de développer un nouveau set de réactions de surface pour simuler la gravure de ces microlentilles en résine carbonée dans les plasmas  $CF_4$ . Les résultats de simulation seront systématiquement comparés à des mesures expérimentales réalisées dans les salles blanches de STMicroelectronics, afin de valider le modèle développé et répondre aux objectifs de la thèse. L'étude présentée dans ce chapitre devra permettre de mieux comprendre l'impact des conditions opératoires (puissances RF basse et haute fréquences, pression, etc.) sur la gravure (vitesse de gravure, épaisseur et composition de la couche modifiée, profils, etc.).

Un défi de taille concernant la simulation d'un tel procédé est le manque d'études rapportées dans la littérature concernant la gravure de résines carbonées en chimie  $\text{CF}_4$ . Dans la plupart des simulations de gravure déjà développées dans cette chimie, la résine simulée sert uniquement de masque dur pour la gravure de vias ou de tranchées dans un autre matériau comme le  $\text{SiO}_2$  par exemple ([Zhang et al. 2003](#)). Les sets de réactions de surface rapportés sont donc très détaillés pour le matériau constituant la tranchée, mais restent extrêmement basiques pour la résine servant de masque. Une grande partie de ce chapitre se concentrera donc sur la construction d'un set de réactions de surface/gravure représentatif des interactions entre un plasma de  $\text{CF}_4$  et une résine carbonée. Ce nouveau set réactionnel s'inspirera d'un set simplifié provenant d'un article de Zhang et al. pour de la résine photosensible, ainsi que d'un set plus complexe développé pour la gravure de  $\text{SiO}_2$  en chimie  $\text{CF}_4$  ([Zhang et al. 2003](#)), ([Zhang et Kushner 2001](#)).

Nous commencerons par présenter les conditions de simulation utilisées ([6.2](#)), en particulier le set de réactions de surface initialement développé ([6.2.1](#)), les paramètres généraux du module MCFPM communs à toutes nos simulations de gravure ([6.2.2](#)), puis les paramètres spécifiques aux simulations de gravure sur « pleine plaque » ([6.2.3](#)) et de gravure de microlentilles sphériques ([6.2.4](#)). La méthode d'optimisation de notre set réactionnel sera décrite dans la partie [6.3](#). Nous commencerons par étudier un cas de référence ([6.3.1](#)), puis nous analyserons les résultats obtenus pour différentes conditions plasma ([6.3.2](#)), ce qui permettra d'optimiser notre set de réactions de surface initial pour améliorer l'accord entre simulation et expérience. Nous étudierons enfin l'impact des conditions opératoires sur la gravure dans la partie [6.4](#). La section [6.4.1](#) sera consacrée à l'impact de la puissance haute fréquence sur la gravure de substrats pleine plaque (sans motifs) et sur la gravure de microlentilles sphériques. Les sections [6.4.2](#) et [6.4.3](#) étudieront enfin l'influence de la puissance basse fréquence et de la pression sur la gravure pleine plaque et la gravure de microlentilles. Nous donnerons nos conclusions dans la partie [6.5](#).

## 6.2 Conditions de simulation : le module MCFPM

Comme décrit dans la partie [2.3](#), le module MCFPM prend comme paramètres d'entrée un maillage cubique 3D représentant le matériau à graver et un set de réactions de surface qui régit les interactions entre le plasma et le matériau. Il utilise aussi les résultats du FKM (module plasma), en particulier les flux d'espèces plasma résolus en position impactant le substrat, et les résultats du PCMCM, desquels il extrait les IEADF et NEADF au niveau du substrat. Ce module MCFPM utilise ensuite un code Monte Carlo phénoménologique pour simuler l'impact d'un grand nombre de particules sur le matériau à graver (maillage 3D). Chaque particule est simulée individuellement et se déplace en suivant les équations de Newton sans forces extérieures appliquées. Lorsque la particule entre en collision avec le substrat, elle peut être réfléchiée ou réagir avec la surface. Après avoir envoyé un nombre de particules prédéfini, le module MCFPM fournit en sortie la vitesse de gravure, le profil de gravure obtenu ainsi que la composition du matériau modifié après gravure. L'évolution temporelle de ces paramètres peut aussi être étudiée car ils sont sauvegardés à intervalle régulier tout au long de la simulation.

### 6.2.1 Set de réactions de surface initial

Le premier set de réactions de surface (set réactionnel A) développé dans notre étude pour simuler la gravure d'une résine carbonée par un plasma de  $\text{CF}_4$  est présenté dans le tableau [6.II](#). Ce set décrit les interactions entre les espèces du plasma (pseudo-particules) et les espèces solides (cubes de matériau définis sur un maillage 3D) comme expliqué dans la section [2.3.2](#). Pour créer un tel set, il faut tout d'abord déterminer la nature des espèces solides et des espèces plasma à inclure dans le set réactionnel. Il faut ensuite déterminer quelles réactions ont lieu entre les espèces solides (qui composent le matériau) et les espèces plasma (ions positifs, radicaux et molécules neutres). Il faut enfin associer une probabilité à chacune de ces réactions. Cette partie est consacrée à la justification des choix que nous avons faits pour construire notre premier set de réactions de surface.

En nous basant sur les mécanismes de gravure du Si et du  $\text{SiO}_2$  en plasma fluorocarboné (cf. section [1.3.4](#)), nous avons choisi d'inclure trois espèces solides dans notre simulation, présentées dans le tableau [6.I](#).

L'espèce 'Résine' représente la résine pure (composition : C, O, H), le matériau 'ResFx' représente une couche mixte de résine fluorée (C, O, H, F) et enfin le matériau 'Polymère' représente les polymères  $C_xF_y$  pouvant se déposer en surface (C, F). Cette vision très macroscopique permet de créer un premier set de réactions pouvant être utilisé comme « base de travail » afin de créer des sets plus spécifiques pour des résines organiques dont la composition est connue. Dans notre cas, la composition initiale de la résine carbonée avant et pendant gravure étaient inconnues, c'est pourquoi nous n'avons pas pu développer un set réactionnel plus détaillé, comme par exemple celui de Zhang et al. pour simuler la gravure du  $SiO_2$  dans un plasma fluorocarboné (Zhang et Kushner 2001). Etant à notre connaissance les premiers à développer un set de réactions de gravure pour le système résine carbonée - plasma fluorocarboné, obtenir un set détaillé n'était d'ailleurs pas forcément notre objectif principal. Nous souhaitons avant tout proposer un premier set de réactions simplifié pouvant être optimisé plus tard lorsque la compréhension des mécanismes de gravure associés aurait progressé.

Dans notre set réactionnel, chacune des espèces solides peut être activée par impact ionique (R1 dans le tableau 6.II). Une espèce solide activée a une probabilité plus élevée de réagir avec les radicaux du plasma. En effet, l'activation par les ions est un moyen de représenter dans notre simulation les liaisons pendantes créées dans le matériau solide par le passage d'un ion énergétique. L'ion impactant le matériau casse des liaisons internes, fragilisant le matériau et créant ainsi des liaisons pendantes qui augmentent sa réactivité avec les neutres. Ces espèces solides activées sont indiquées par '\*' dans les tableaux 6.I et 6.II. La notation '(\*)' signifie que la réaction en question peut avoir lieu que l'espèce solide soit activée ou non.

**Tableau 6.I, Espèces solides et espèces plasma incluses dans le set réactionnel A**

<b>Espèces solides</b>	Résine, Résine*, ResFx, ResFx*, Polymère, Polymère*
<b>Espèces plasma</b>	$CF_3^+$ , $CF_2^+$ , $CF^+$ , $F^+$ , $F_2^+$ , $CF_3$ , $CF_2$ , $CF$ , $F$

Les espèces du plasma incluses dans la simulation peuvent être séparées en trois groupes : les ions notés 'I' ( $CF_3^+$ ,  $CF_2^+$ ,  $CF^+$ ,  $F^+$ ,  $F_2^+$ ), les neutres de type  $CF_x$  ( $CF_3$ ,  $CF_2$ ,  $CF$ ) et les radicaux de fluor notés 'F' ( $F$ ). Dans notre simulation, les ions sont considérés comme des neutres chauds : ils ont une énergie élevée mais les effets de charges ne sont pas considérés. Les ions négatifs ne sont pas inclus car ils sont confinés au centre du plasma et ne peuvent pas traverser la gaine pour atteindre le substrat (cf. section 5.4.2).

Dans notre cas, les produits de gravure notés 'R' dans les réactions du tableau 6.II ne sont pas suivis par la simulation après avoir quitté la surface, ce qui constitue une limitation importante de notre étude. En effet, nous ignorons de ce fait leur impact éventuel sur la gravure (re-dépôt, gravure additionnelle, etc.). Nous avons été contraints de faire ce choix car il n'existait pas à ce jour d'études sur la nature des produits créés lors de la gravure d'une résine organique en chimie fluorocarbonée. Ce manque de données explique également pourquoi notre set de réactions de surface reste relativement peu détaillé et notre modèle très macroscopique.

**Tableau 6.II, Réactions de surface incluses dans le set réactionnel A**

n°	Réaction	Commentaire	Probabilité	$Y_0$	$E_{ref}$	$E_{th}$	$p(\theta)$
	<i>Pour tous les solides</i>						
R1	Solide + I → Solide* + I	Activation		0.29	100	5	C1
R2	Solide(*) + I → R + I	Pulvérisation ionique		0.29	100	25	C2
R3	Solide(*) + $CF_x$ → Solide + Polymère	Création de polymère	0.01 (0.02)				
	<i>Spécifique à la résine</i>						
R4	Résine(*) + F → ResFx	Fluorination de la résine	0.01 (0.02)				
R5	Résine* + F → R	Gravure de la résine activée	0 (0.004)				
R6	Résine(*) + $I_{imp}$ → ResFx	Implantation des ions	1				
	<i>Spécifique à la couche mixte fluorée</i>						

R7	ResFx* + F → R <i>Spécifique au polymère</i>	Gravure de la couche mixte activée	0 (0.008)				
R8	Polymère(*) + F → CF <sub>3</sub>	Gravure du polymère	0.1 (0.2)				

On distingue deux types de réactions dans le set du tableau [6.II](#) : les réactions entre un ion et un solide (réactions I-S) ou les réactions entre un radical et un solide (réactions R-S). La probabilité de réaction associée aux réactions R-S est constante quels que soient l'énergie ou l'angle d'impact du radical considéré. Pour une réaction donnée, elle ne dépend que de l'état d'activation de l'espèce solide impliquée. Si le radical incident interagit avec une espèce solide activée, la probabilité de réaction utilisée sera celle précisée entre parenthèses dans la colonne 'Probabilité' du tableau [6.II](#). En revanche, s'il réagit avec une espèce solide non-activée, la probabilité de réaction utilisée sera celle qui n'est pas donnée entre parenthèses. Notons que certaines réactions (R5 et R7 dans le tableau [6.II](#)) ne peuvent avoir lieu que si l'espèce solide considérée est activée. Les probabilités de réaction pour les réactions R3, R5, R7 et R8 sont extraites d'un papier de Zhang et al. comparant les résultats du MCFPM à des résultats expérimentaux lors de la gravure d'un via en SiO<sub>2</sub> avec un masque en résine photosensible ([Zhang et al. 2003](#)).

La probabilité de réaction associée aux réactions I-S (ion - solide) dépend de l'énergie et de l'angle d'impact de l'ion incident. Elle est donnée par :

$$p(E, \theta) = p(E)p(\theta) = Y_0 \left( \frac{E - E_{th}}{E_{ref} - E_{th}} \right)^{0.5} p(\theta) \quad (6.1)$$

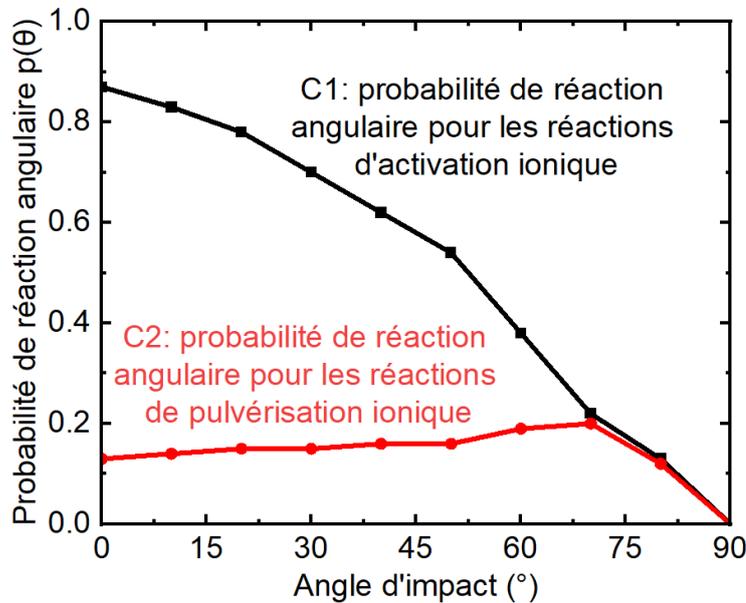
Où  $Y_0$  représente le rendement de pulvérisation ionique,  $E$  l'énergie de l'ion incident,  $E_{th}$  une énergie de seuil pour la réaction considérée,  $E_{ref}$  une énergie de référence,  $\theta$  l'angle de l'ion incident et  $p(\theta)$  une probabilité angulaire que nous discuterons dans le prochain paragraphe. Les valeurs de  $E$  et de  $\theta$  sont choisies par le code en utilisant l'IEADF de l'ion considéré au moment de l'initialisation de cet ion (cf. section [2.3.3](#)). Les variables  $Y_0$ ,  $E_{th}$  et  $E_{ref}$  sont données dans le set de réactions du tableau [6.II](#).

Les probabilités angulaires utilisées pour les réactions d'activation (R1) et de pulvérisation ionique (R2) sont données dans la figure [6.2](#). On peut voir que la probabilité utilisée pour la réaction 1 'C1' atteint son maximum pour un angle d'incidence compris entre 60 et 70°, comme attendu pour une réaction de pulvérisation ionique ([Stewart et Thompson 1969](#)), ([Barklund et Blom 1992](#)). La probabilité de la réaction 2 'C2' est maximale à 0° puis diminue jusqu'à atteindre 0 pour des angles supérieurs à 70°. En effet, un ion avec une incidence normale (0°) a une probabilité plus importante d'activer une espèce solide (i.e. créer des liaisons pendantes) qu'un ion arrivant à des angles plus élevés, car ces derniers diminuent le transfert d'énergie entre l'ion et la surface et augmentent les chances de réflexion. Ces deux profils de probabilité ont été obtenus en utilisant les mesures de vitesses de gravure normalisées en fonction de l'angle d'incidence rapportées par Barklund et Blom ([Barklund et Blom 1992](#)). Le MCFPM effectue une régression linéaire pour obtenir les valeurs de  $p(\theta)$  pour des angles situés entre les points expérimentaux (représentées par les segments reliant les points de la figure [6.2](#)).

Finalement, le choix de l'énergie seuil de la réaction R1  $E_{th} = 5$  eV correspond à l'énergie moyenne des liaisons présentes dans la résine<sup>bbb</sup> ([Xu et al. 2020](#)). L'énergie de seuil de la réaction R2 a été fixée à 25 eV car selon Oehrlein et al., une tension de bias de 25 V suffit pour graver une résine organique dans un plasma de CF<sub>4</sub> ([Oehrlein et al. 1994](#)). Le rendement de pulvérisation ionique  $Y_0$  est fixé à 0.29 pour que la vitesse de gravure simulée soit proche de la vitesse de gravure mesurée par ellipsométrie dans nos conditions plasma de référence.

<sup>bbb</sup> De ([Xu et al. 2020](#)) :

Liaison C-C : 3.61 eV, Liaison C=C : 6.35 eV, Liaison C-O : 3.74 eV, Liaison C=O : 7.78 eV,  
Liaison O-H : 4.83 eV



**Figure 6.2** – Probabilité de réaction angulaire pour les réactions d’activation ionique et de pulvérisation ionique en fonction de l’angle d’impact de l’ion incident.

Notons que pour les réactions I-S, l’ion continue à s’implanter dans le matériau même si une réaction a lieu et peut donc réagir de nouveau plus en profondeur. En particulier, si un ion pulvérise la surface du matériau en entrant en collision avec celui-ci (réaction R2), il peut ensuite continuer à s’implanter et causer des réactions d’activation (R1) et du « mixing » (cf. section 2.3.2) jusqu’à ce qu’il atteigne sa profondeur d’implantation finale et crée de la résine fluorée (R6).

Notons enfin que pour chaque réaction incluse dans le set réactionnel A (cf. tableau 6.II), il existe une réaction complémentaire dans le set réel programmé dans le MCFPM qui simule la réflexion de l’espèce plasma sur le solide, sans réaction avec ce dernier. Par exemple, pour la réaction R5 (Résine\* + F → R) de probabilité 0.004, il existe une réaction complémentaire (Résine\* + F → Résine\* + F) de probabilité 0.996 représentant la réflexion de l’atome de F sur la résine activée. Ces réactions complémentaires ne sont pas montrées dans les sets de réactions présentés dans ce chapitre car nous présentons uniquement les réactions qui modifient les espèces plasma ou les espèces solides.

Comme mentionnée en introduction, le set de réactions de surface présenté dans cette section est notre set initial. Nous l’optimiserons dans la suite de ce chapitre pour améliorer l’accord entre simulation et expérience.

### 6.2.2 Paramètres généraux du MCFPM

Comme expliqué dans la section 2.3.1, un des paramètres d’entrée du MCFPM est le maillage 3D représentant le matériau gravé pendant la simulation. Ce maillage est subdivisé en cubes de 1 nm de côté. Dans toutes nos simulations, la résine a une densité  $\rho$  de  $7.1 \times 10^{21}$  monomères.cm<sup>-3</sup>, ce qui signifie que chaque cube de maillage représente environ  $N \approx 7.1$  monomères de résine d’après la formule 2.19<sup>ccc</sup>. Chaque pseudo-particule, modélisant les ions ou les neutres du plasma correspond donc aussi à environ 7.1 particules plasma (cf. section 2.3.1).

Dans notre cas, nous simulerons deux types de maillage : tout d’abord un maillage représentant un substrat de résine sans motifs (dit « pleine plaque ») qui permettra de comparer les vitesses de gravure et la composition de surface avec les valeurs mesurées expérimentalement par ellipsométrie et TOF-SIMS

<sup>ccc</sup>  $N = \Delta x^3 \rho = (10^{-7})^3 \times 7.1 \times 10^{21} = 7.1$  monomères

respectivement, puis un maillage représentant une microlentille sphérique, qui permettra de comparer le profil de gravure final à des profils expérimentaux obtenus par coupes MEB.

### 6.2.3 Gravure de substrats « pleine plaque » (sans motifs)

Le domaine de simulation pour les substrats « pleine plaque » (sans motifs) a une taille de  $200 \times 200 \times 220 \text{ nm}^3$ , comme on peut le voir en orange sur la figure 6.3a. Ce domaine est initialement rempli par un substrat de résine de  $200 \times 200 \times 200 \text{ nm}^3$  subdivisé en cubes de 1 nm de côté (maillage), et par une zone libre (phase gazeuse) au-dessus du substrat permettant l'injection des espèces plasma. Lors des simulations de gravure pleine plaque, dix millions de pseudo-particules sont envoyées sur le substrat par itération, pendant cent itérations<sup>ddd</sup>. Le nombre total de pseudo-particules lancées  $N_{pp}$ , qui peut être utilisé pour calculer le temps de gravure  $t_{tot}$  en utilisant la formule 2.20<sup>eee</sup>, est donc de  $10^9$  pseudo-particules. Ce nombre  $N_{pp}$  a été choisi de manière à ce que le substrat atteigne un état stationnaire, caractérisé par une vitesse de gravure et une composition de surface constantes. Les profils 2D et 3D du substrat gravé sont sauvegardés toutes les 5 itérations. Des conditions aux limites périodiques sont appliquées latéralement selon les axes x et y : toute particule sortant par une des faces latérales entre de nouveau par la face opposée avec le même angle et la même vitesse, comme illustré par les flèches oranges sur la figure 6.3b.

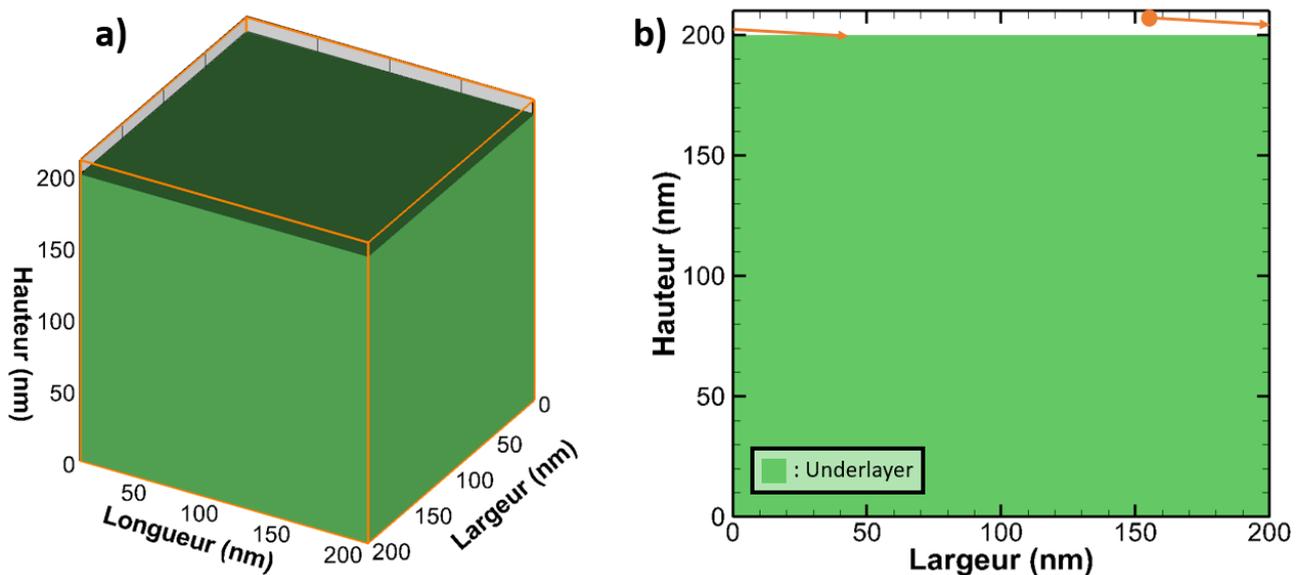


Figure 6.3 – a) Profil initial 3D du substrat de résine pleine plaque (maillage cubique 3D servant de paramètre d'entrée pour le MCFPM), b) Vue en coupe du profil 3D initial.

### 6.2.4 Gravure de substrats nanostructurés avec des microlentilles

Le domaine de simulation pour les substrats nanostructurés avec des microlentilles a une taille de  $256 \times 256 \times 320 \text{ nm}^3$ , comme illustré en orange sur la figure 6.4a. Ce domaine est partiellement rempli par un substrat de résine de  $256 \times 256 \times 200 \text{ nm}^3$ , sur lequel repose une microlentille en résine quasi-sphérique, comme on peut le voir en vert et en jaune sur la figure 6.4. La hauteur initiale de cette microlentille est de 100 nm et son rayon à sa base est de 116 nm. Ce profil initial, aplati par rapport à une lentille parfaitement sphérique (hauteur < largeur/2), a été choisi pour correspondre au mieux aux profils initiaux des lentilles utilisées chez STMicroelectronics, mesurés après l'étape de fluage (cf. section 1.3.1). Rappelons que les dimensions de ce profil simulé sont plus petites que celles du profil réel (cf. section 2.3.1). Initialement, les compositions du substrat (underlayer) et de la microlentille quasi-sphérique (hard mask) sont considérées

<sup>ddd</sup> Par définition, dans ce module, 1 itération = un certain nombre de pseudo-particules lancées, défini par l'utilisateur.

<sup>eee</sup>  $t = N \frac{N_{pp}}{\Gamma_{tot} A_s}$

comme identiques dans la simulation. Le reste du domaine contient une zone libre au-dessus du substrat et de la lentille permettant l'injection des espèces plasma.

Pour ces simulations, dix millions de pseudo-particules sont envoyées par itération et les profils 2D et 3D de la microlentille gravée sont sauvegardés toutes les 50 itérations. Nous arrêtons la simulation après un temps de gravure  $t_{grav\ max}$  dépendant des conditions opératoires pour lesquelles on simule la gravure. Expérimentalement, les microlentilles gravées auxquelles sont comparées ces simulations sont « surgravées » de 50 % pour être sûr que la résine hard mask (en jaune sur la figure) soit entièrement transférée dans l'ensemble du substrat (la vitesse de gravure étant différente au centre comparé au bord de la plaque, cf. figure 6.11). Le temps de gravure dans la simulation correspond donc au temps nécessaire pour graver 150 nm sur une plaque sans motifs, i.e. à 50 % de « surgravure » par rapport au temps nécessaire pour graver la hauteur initiale (100 nm) de notre lentille. Ce temps de gravure est estimé en secondes en utilisant la vitesse de gravure  $ER_{simu\ plane}$  calculée lors des simulations pleine plaque, par :

$$t_{grav\ max} = \frac{150 \times 60}{1000 \times ER_{simu\ plane}} \quad (6.2)$$

où  $ER_{simu\ plane}$  est en  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les conditions aux limites périodiques, appliquées sur les faces latérales du domaine de simulation, sont illustrées par les flèches oranges sur la figure 6.4b. Tout se passe donc comme si nous simulions une infinité de lentilles dans toutes les directions latérales.

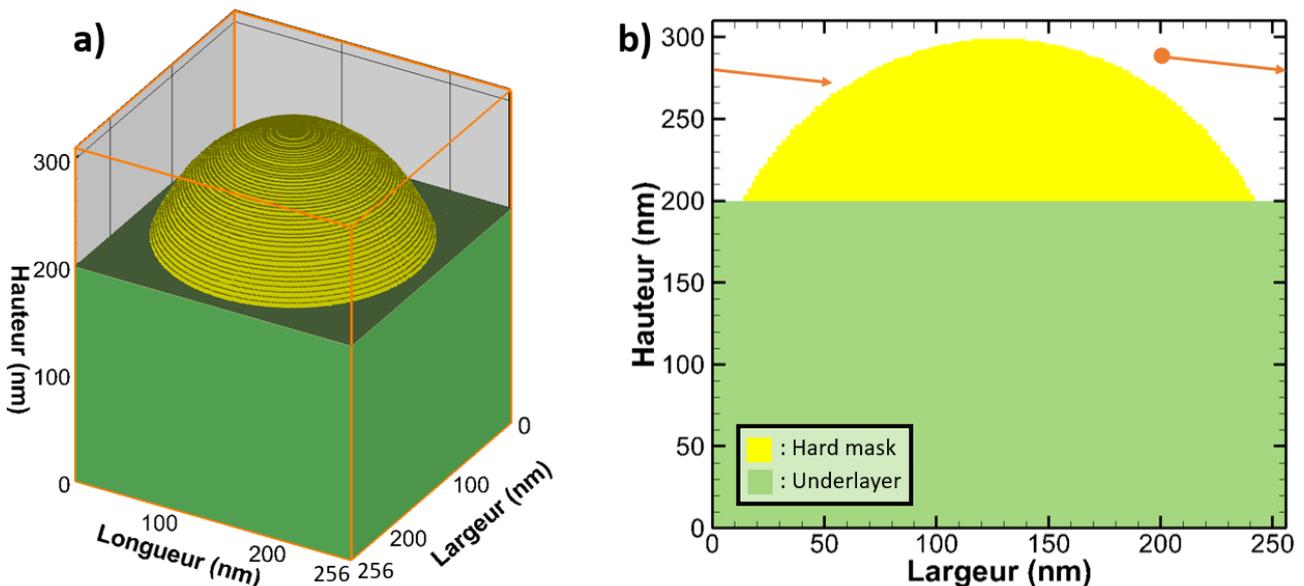


Figure 6.4 – a) Profil initial 3D du substrat de résine nanostructuré avec une microlentille (maillage cubique 3D servant de paramètre d'entrée pour le MCFPM), b) Vue en coupe du profil 3D initial.

### 6.3 Optimisation du set de réactions de surface

Cette partie est dédiée à l'optimisation de notre set de réactions de surface. En effet, nous verrons que le set réactionnel A présenté dans la section 6.2.1 ne permet pas de rendre compte de toutes les observations expérimentales. Nous l'optimiserons donc de diverses manières afin d'obtenir un meilleur accord entre simulation et expérience. Nous commencerons par nous placer dans nos conditions de référence, dans lesquelles nous étudierons une gravure pleine plaque et une gravure de microlentilles. Cette gravure pleine plaque permettra de comparer les épaisseurs et compositions des couches modifiées par la gravure, obtenues numériquement et expérimentalement. La gravure de microlentilles dans ces mêmes conditions permettra ensuite de comparer les profils simulés et expérimentaux obtenus après gravure. Au vu des différences entre ces profils, le set de réactions sera modifié afin d'améliorer l'accord simulation/expérience (set réactionnel

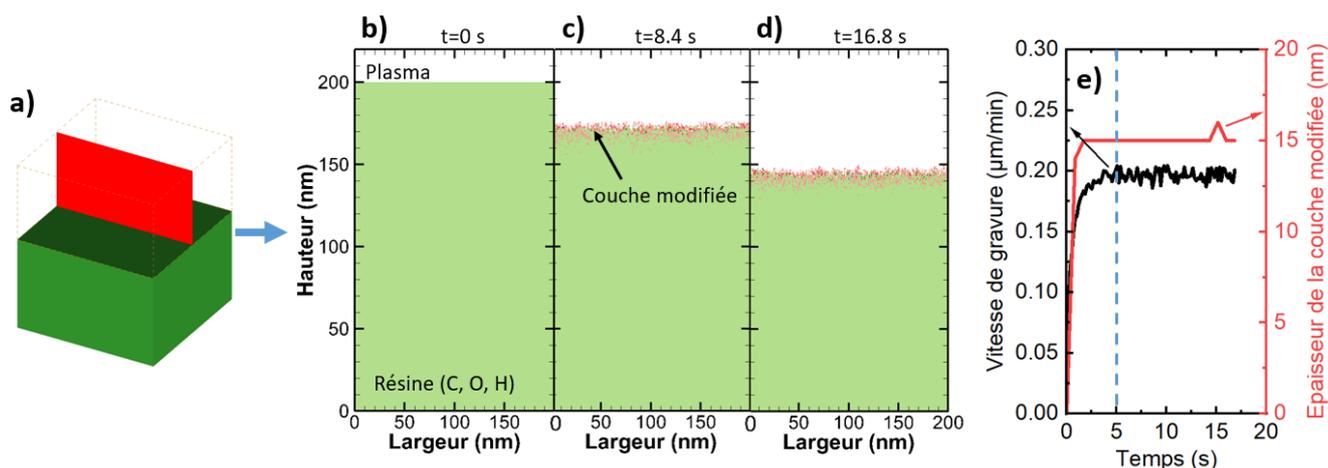
B). Enfin, nous simulerons des gravures de microlentilles pour différentes conditions opératoires (puissances RF et pression). Les profils simulés et expérimentaux seront systématiquement comparés et les différences observées nous amèneront à modifier notre set de réactions une dernière fois pour réduire l'écart entre simulation et expérience (set réactionnel C). Une fois notre set final obtenu, nous comparerons les résultats numériques et expérimentaux pour différentes conditions opératoires, afin d'étudier l'impact des paramètres plasma sur la gravure (partie 6.5).

### 6.3.1 Gravure dans nos conditions de référence : première optimisation du set réactionnel

Dans cette section, nous analysons les résultats obtenus lors de la simulation de gravure d'un substrat en résine avec ou sans motifs pour nos conditions plasma de référence ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W). Les flux et fonctions de distribution qui permettent d'initialiser les pseudo-particules dans le module MCFPM sont ceux obtenus dans les mêmes conditions par les modules de simulation précédents (modules plasma et PCMCM). Cette section permet d'expliquer la méthode utilisée pour valider et optimiser notre premier set de réactions de surface (set réactionnel A).

#### Gravure pleine plaque : comparaison simulation / expérience

La figure 6.5 montre l'évolution d'un substrat de résine pleine plaque simulé (vue en coupe, prise au centre du cube de résine simulé) au cours de la gravure, dans nos conditions de référence. Dans ces conditions, le flux d'ions total impactant le substrat est de  $4.12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et l'énergie moyenne des ions est de 447 eV (cf. section 5.4.1). On observe dans les figures 6.5b-d l'apparition d'une couche modifiée créée à la fois par les ions qui s'implantent dans le substrat ( $R6^{fff}$ ) et par les neutres qui réagissent chimiquement avec celui-ci ( $R4^{ggg}$ ). La vitesse de gravure calculée à partir de ces simulations est de  $0.192 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ . Elle est égale à la valeur expérimentale de  $0.192 \pm 0.012 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$  mesurée expérimentalement sur des substrats pleine plaque de résine underlayer. En effet, comme expliqué dans la section 6.2.1, la valeur du rendement de pulvérisation  $Y_0$  utilisé dans notre set de réactions de surface a été ajustée afin que les vitesses de gravure simulées et expérimentales soient égales dans nos conditions de référence. Pour cette gravure pleine plaque, un état stationnaire dans lequel la vitesse de gravure et l'épaisseur de la couche modifiée n'évoluent plus est atteint après seulement quelques secondes d'exposition plasma, comme le montre la figure 6.5e.

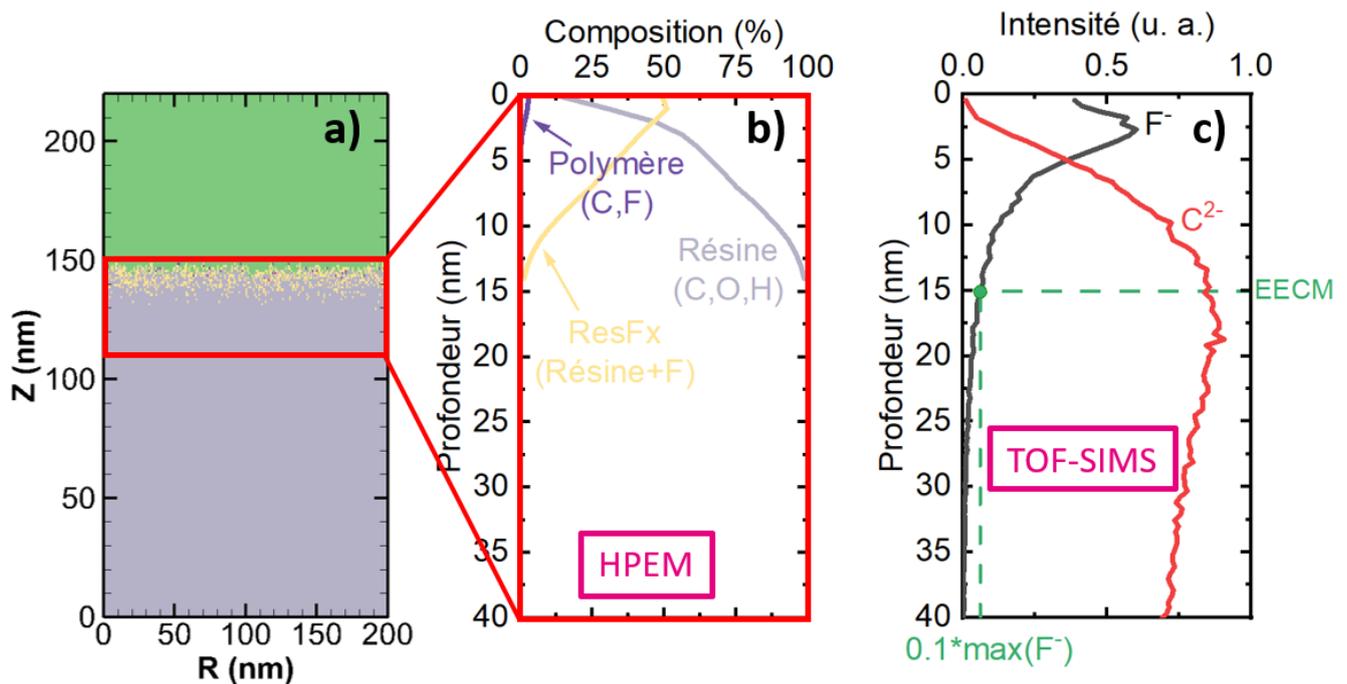


**Figure 6.5** – Simulation de la gravure d'un substrat de résine « pleine plaque » dans les conditions plasma de référence ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W). **a)** Plan de coupe observé dans les figures **b)**, **c)** et **d)**. Vue en coupe du substrat après un temps de gravure de **b)** 0 s, **c)** 8.3 s et **d)** 16.8 s. **e)** Vitesse de gravure et épaisseur de la couche modifiée en fonction du temps de gravure équivalent. Set de réactions utilisé: set réactionnel A (tableau 6.II).

<sup>fff</sup> Réaction R6, tableau 6.II: Résine<sup>(\*)</sup> +  $I_{imp}$  → ResFx

<sup>ggg</sup> Réaction R4, tableau 6.II: Résine<sup>(\*)</sup> + F → ResFx

Une fois que la couche modifiée atteint un état stationnaire (cf. figure 6.6a), nous pouvons utiliser les résultats de simulation pour déterminer la composition chimique de cette couche. Cette dernière est tracée en fonction de la profondeur dans la figure 6.6b. On observe que la couche modifiée est principalement composée de résine fluorée (ResFx), avec seulement quelques pourcents de polymère en surface. Les polymères et la résine fluorée à l'interface solide – plasma sont créés par les interactions entre les neutres et la surface<sup>hhh</sup>, tandis que la résine fluorée observée plus en profondeur est créée par les ions énergétiques s'implantant dans le substrat<sup>iii</sup>. On peut également utiliser cette figure pour déterminer l'épaisseur de la couche modifiée (ECM), qui est d'environ 14 nm dans nos conditions de référence. L'intérêt d'un tel graphique (cf. figure 6.6b) est qu'il permet de comparer la composition de la couche simulée à des mesures TOF-SIMS effectuées sur des substrats pleine plaque de résine underlayer. Les résultats de ces mesures pour des gravures effectuées dans nos conditions de référence sont présentés dans la figure 6.6c (signaux obtenus pour les ions F<sup>-</sup> et C<sup>2-</sup>). Notons que les courbes des deux espèces présentées ne peuvent pas être comparées l'une à l'autre car la technique de mesure TOF-SIMS n'est pas quantitative. Néanmoins, ces courbes permettent de déterminer l'épaisseur expérimentale de la couche modifiée (EECM) que nous définissons comme la profondeur pour laquelle l'intensité du signal de F<sup>-</sup> atteint 10 % de son maximum (cf. chapitre 3). En utilisant cette définition, on trouve une épaisseur expérimentale de 15 nm, très proche de la valeur simulée de 14 nm.



**Figure 6.6** – Simulation de la gravure d'un substrat de résine « pleine plaque » dans les conditions plasma de référence (CF<sub>4</sub>, 250 sccm, p=30 mTorr, P<sub>LF</sub>=500 W, P<sub>HF</sub>=1000 W). **a)** Vue en coupe du substrat à l'état stationnaire (t = 16.8 s), **b)** Composition de la couche modifiée simulée, **c)** Intensité mesurée par TOF-SIMS pour les ions F<sup>-</sup> et C<sup>2-</sup> sur le substrat de résine pleine plaque. Les courbes vertes permettent de visualiser comment est calculée l'épaisseur expérimentale de la couche modifiée.

## Gravure d'une microlentille : comparaison simulation / expérience

### Profils expérimentaux

Le profil expérimental initial des microlentilles en résine est donné dans la figure 6.7a. Rappelons que les dimensions exactes de ces microlentilles ne peuvent pas être divulguées et sont donc cachées par des rectangles blancs, mais notons que l'on commence avec un profil légèrement aplati plutôt qu'un profil parfaitement sphérique (hauteur < largeur / 2). La microlentille est composée d'une résine dite "hard mask"

<sup>hhh</sup> Réactions R3 et R4, tableau 6.II:

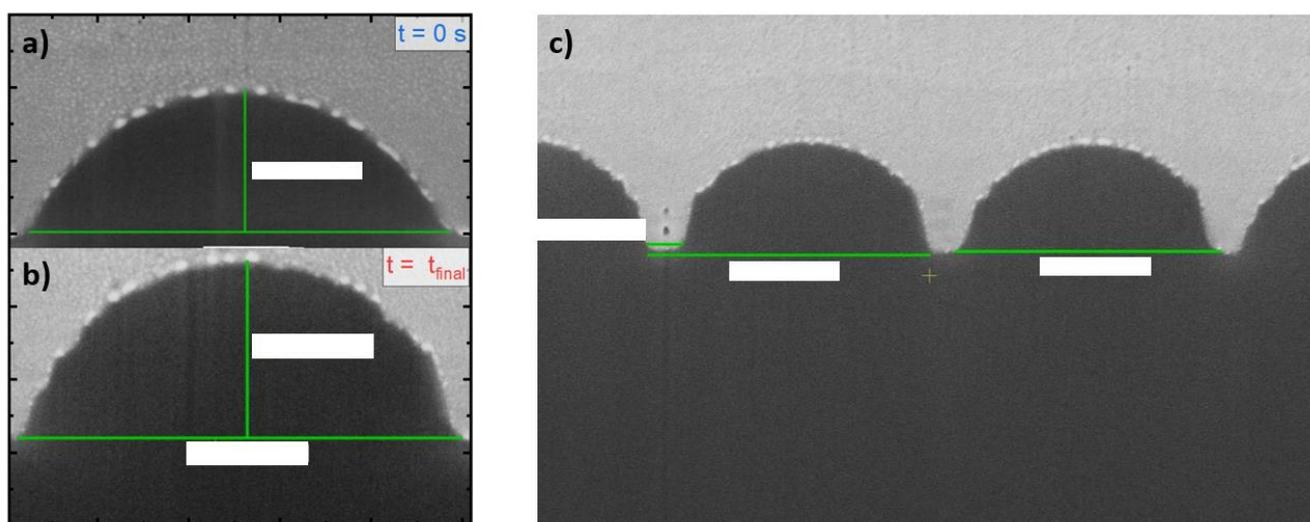
R3: Solide(\*) + CF<sub>x</sub> → Solide + Polymère

R4: Résine(\*) + F → ResFx

<sup>iii</sup> Réaction R6, tableau 6.II: Résine(\*) + I<sub>imp</sub> → ResFx

et repose sur un substrat de résine appelé “underlayer”. Le temps de gravure expérimental est compris entre 50 s et 500 s mais il nous est là encore impossible d’en communiquer une valeur plus précise.

La figure 6.7b montre le profil final d’une microlentille post-gravure, tandis que la figure 6.7c montre les profils de plusieurs microlentilles adjacentes. On peut remarquer sur la figure 6.7b que la hauteur de la microlentille transférée dans la résine underlayer augmente durant l’étape de gravure (+23 %), alors que sa largeur reste quasi-constante. Cette invariabilité de la largeur signifie que l’écart entre les microlentilles n’a pas été comblé à la fin de la gravure dans nos conditions de référence, comme le montre la figure 6.7c. Il s’est avéré que ce résultat surprenant (l’objectif principal de la gravure étant de fermer cet écart) s’explique probablement par le choix de ne pas inclure de tension DC sur l’électrode supérieure de notre réacteur dans cette thèse. En effet, des profils expérimentaux complémentaires obtenus avec l’ajout de telles tensions DC ont montré que ce paramètre favorise la fermeture du gap. Nous montrerons ces profils et expliquerons plus en détails les mécanismes supposés engendrer cette fermeture de l’écart-intermicrolentille dans notre conclusion générale (cf. section 7.2.2).



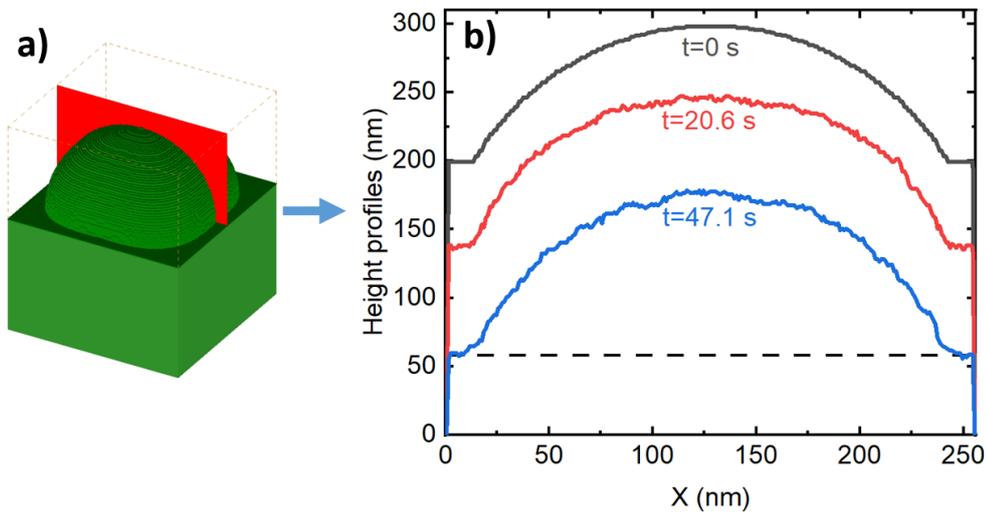
**Figure 6.7** – Gravure de microlentilles en résine dans nos conditions plasma de référence ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W). Images MEB **a)** du profil initial expérimental et **b)** du profil final expérimental. **c)** Image MEB de plusieurs profils finaux.

### Profils simulés

Nous allons maintenant analyser les résultats de simulation de gravure d’une microlentille dans les conditions de référence. Dans ces conditions<sup>iii</sup>, le flux d’ions total impactant le substrat est de  $4.12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et l’énergie moyenne des ions est de 447 eV (cf. section 5.4.1). La simulation est arrêtée après un temps de gravure de 47 secondes. En effet, en utilisant la formule 6.2 et la vitesse de gravure simulée de  $0.192 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$  donnée dans la section 6.3.1 :  $t_{\text{grav max}} = \frac{150 \times 60}{1000 \times 0.192} \approx 47 \text{ s}$ .

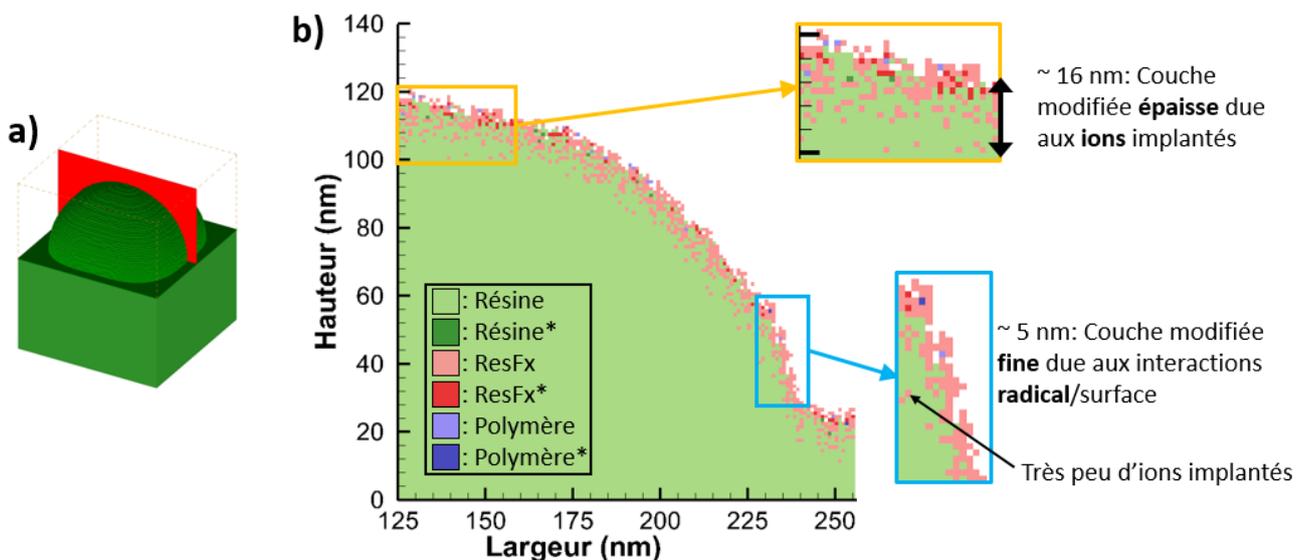
La figure 6.8b montre l’évolution du profil simulé durant la gravure. On peut voir que la largeur et la hauteur du profil simulé semblent constantes et on observe l’apparition de rugosité à la surface de la lentille.

<sup>iii</sup> Chimie: pur  $\text{CF}_4$  injecté avec un débit de 250 SCCM; Pression: 30 mTorr; Basse fréquence = 13.56 MHz; Haute fréquence = 40.68 MHz; Puissance basse fréquence = 500 W; Puissance haute fréquence = 1000 W.



**Figure 6.8** – Simulation de la gravure d’une microlentille en résine dans nos conditions plasma de référence ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W). **a)** Plan de coupe observé et **b)** Evolution du profil simulé durant la gravure. Set de réactions utilisé: set réactionnel A (tableau 6.II).

La figure 6.9 montre la composition finale d’un demi-profil de la microlentille gravée dans les conditions de référence. On observe deux zones distinctes dans le profil, caractérisées par des compositions différentes et séparées par une zone de transition. Le haut du profil, où la microlentille est quasiment horizontale, présente une couche modifiée épaisse de 16 nm, due à l’implantation d’ions en profondeur. La composition de cette couche est similaire à celle observée dans le cas d’une simulation de gravure pleine plaque (section 6.3.1). On remarque la présence de polymère (en bleu) et de résine fluorée (en rose), ainsi que la présence d’espèces solides activées par les ions (en couleurs foncées) qui peuvent être gravées par les atomes de fluor ( $\text{R5}^{\text{kkk}}$ ). A la base de la microlentille, le profil est au contraire quasi-vertical : la plupart des ions ont des trajectoires rasantes par rapport au flanc et vont donc être réfléchis plutôt que de s’implanter. La couche modifiée est donc plus fine qu’en haut de la lentille puisqu’elle est formée uniquement par les interactions entre les radicaux et la surface ( $\text{R4}^{\text{lll}}$ ). De plus, elle ne contient pas d’espèces activées et ne peut donc pas être gravée par les atomes de fluor. Entre ces deux zones, une zone de transition apparaît où l’épaisseur et la composition de la couche modifiée changent graduellement.

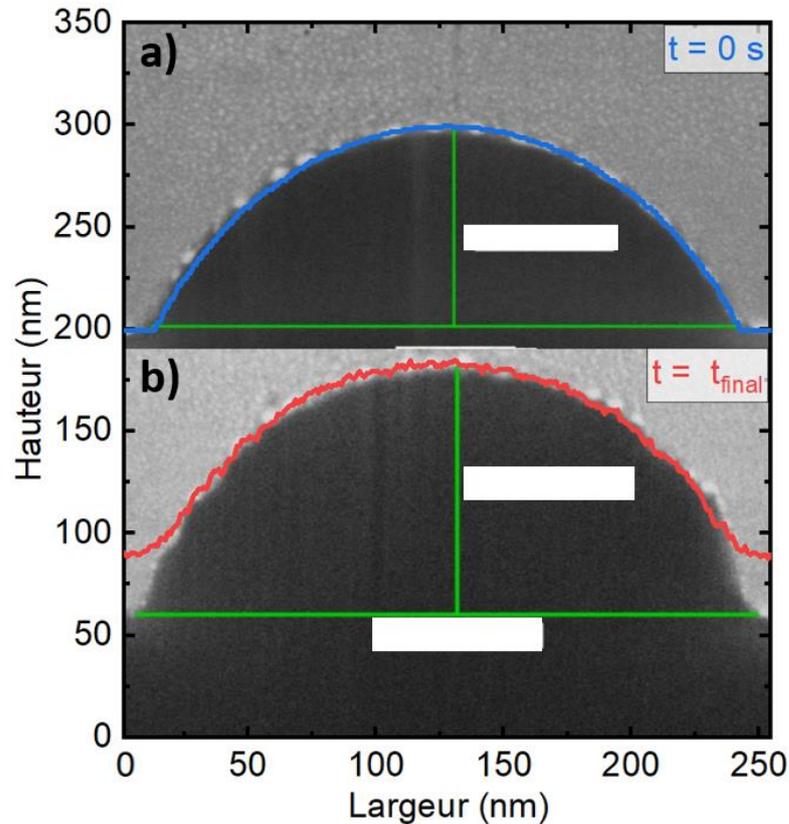


**Figure 6.9** – Simulation de la gravure d’une microlentille en résine dans nos conditions plasma de référence ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W). **a)** Plan de coupe observé, **b)** Composition finale d’un demi-profil de la microlentille. Set de réactions utilisé: set réactionnel A (tableau 6.II).

<sup>kkk</sup> Réaction R5, tableau 6.II: Résine\* + F  $\rightarrow$  R

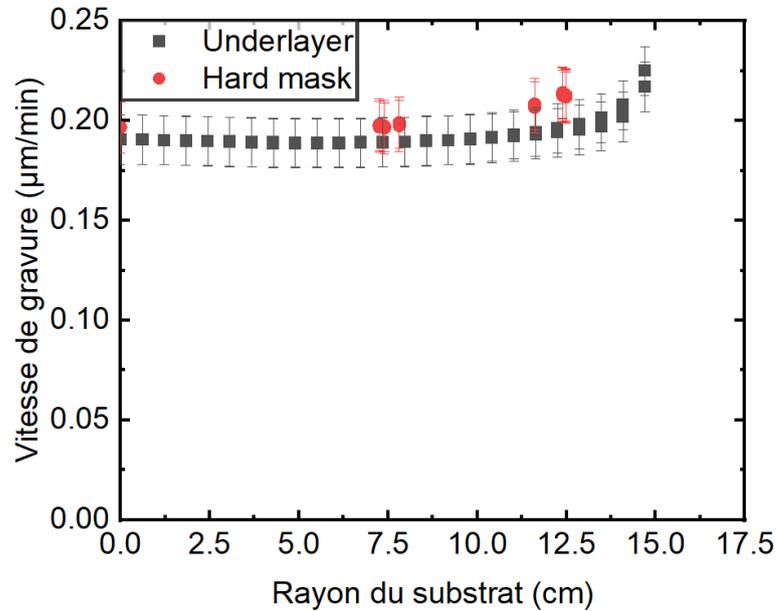
<sup>lll</sup> Réaction R4, tableau 6.II: Résine(\*) + F  $\rightarrow$  ResFx

La figure 6.10 montre une comparaison des profils de gravure simulés et expérimentaux pour les conditions de référence. Les profils initiaux sont sur la figure 6.10a ( $t = 0$  s) et les profils finaux sur la figure 6.10b ( $t = 47$  s). Les temps de gravure donnés dans cette thèse sont ceux associés aux simulations, les temps de gravure expérimentaux ne pouvant pas être communiqués pour des raisons de confidentialité. On constate un bon accord entre les profils de gravure simulés et expérimentaux finaux sur la majorité du profil, sauf au niveau des flancs de la microlentille. En effet, la hauteur du profil expérimental augmente d'environ 23 % lors de la gravure, tandis que le profil simulé conserve une hauteur constante, ce qui crée cet écart au niveau des flancs.



**Figure 6.10** – Gravure d'une microlentille en résine dans nos conditions plasma de référence ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W). **a)** Profil initial simulé (bleu) superposé à une image MEB du profil initial expérimental, **b)** Profil final simulé (rouge) superposé à une image MEB du profil final expérimental. Set de réactions utilisé: set réactionnel A (tableau 6.II).

L'augmentation de la hauteur du profil expérimental pourrait s'expliquer par une différence de vitesse de gravure entre les deux résines utilisées expérimentalement. En effet, si la résine hard mask (microlentille obtenue par fluage thermique qui sert de masque dur) se grave moins vite que la résine underlayer (couche dans laquelle le motif de la microlentille est transféré), la hauteur de la lentille devrait augmenter lors de la gravure. Nous avons donc mesuré les vitesses de gravure des résines underlayer et hard mask à différentes positions sur le substrat pour les comparer. Ces mesures ont été effectuées par ellipsométrie sur des substrats pleine plaque couverts de l'une ou l'autre des résines (sans motifs ajoutés) dans nos conditions plasma de référence.



**Figure 6.11** – Comparaison des vitesses de gravure des résines underlayer et hard mask à différentes positions sur un substrat pleine plaque dans nos conditions plasma de référence ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W).

Ces mesures n’ont pas montré de différences significatives entre la vitesse de gravure de la résine hard mask  $ER_{HM}$  et celle de l’underlayer  $ER_{UL}$  pour des substrats sans motifs (cf. figure 6.11). Néanmoins, ces vitesses de gravure semblent différentes lorsque des microlentilles sont présentes sur le substrat, puisque l’on observe une augmentation de la hauteur de la microlentille lors de la gravure. Deux explications pourraient expliquer ce phénomène. La première serait que la résine underlayer se grave plus vite que la résine hard mask en présence de microlentilles, à cause de la topographie des motifs et de la composition différente des deux résines. La deuxième serait que la vitesse de gravure en haut de la microlentille soit différente de celle des flancs uniquement à cause de la topographie des motifs (micro-trenching (Abdollahi-Alibeik et al. 1999), (Vanraes et al. 2023) ou micro-loading (Sirard 2017)) ; ce phénomène serait dans ce cas observé même si l’on n’utilisait qu’une seule résine lors de la gravure. Il nous est impossible de faire la différence entre ces deux scénari car la méthode de formation des microlentilles par fluage nécessite l’utilisation de deux résines différentes. Nous n’avons donc pas pu vérifier si la hauteur augmente toujours lorsqu’une seule résine est utilisée.

Pour prendre en compte cet effet, nous avons choisi de modifier notre set de réactions de surface et d’y inclure deux résines ayant des mécanismes de gravure distincts. En pratique, cela revient à supposer que la résine underlayer (UL) se grave plus vite que la résine hard mask (HM) lorsque des microlentilles sont présentes sur le substrat, et d’implémenter cette variation dans notre set de réactions. Les espèces incluses dans le nouveau set réactionnel B sont listées dans le tableau 6.III : en plus de l’espèce *Polymère* déjà présente dans le set initial, deux types de résine (UL et HM) pouvant être activées (UL\* et HM\*) et/ou fluorées (ULFx et HMFx), ont été ajoutées. Le set réactionnel B est présenté dans le tableau 6.IV. Les réactions ont été réarrangées pour améliorer sa lisibilité. A l’exception de l’ajout de deux résines distinctes au lieu d’une seule initialement, ce nouveau set contient peu de modifications (surlignées en jaune) par rapport au set réactionnel A du tableau 6.II. En effet, ajouter une deuxième résine ne modifie pas la simulation s’il n’y a pas de différence entre les réactions associées à chacune des résines. Or, pour changer la vitesse de gravure d’une résine par rapport à l’autre, la seule valeur qui a été modifiée est celle d’ $Y_0$  qui passe de 0.29 à 0.3 pour la résine underlayer, et de 0.29 à 0.25 pour la résine hard mask. Avec ce changement, la résine underlayer est gravée 18 % plus rapidement que la résine hard mask.

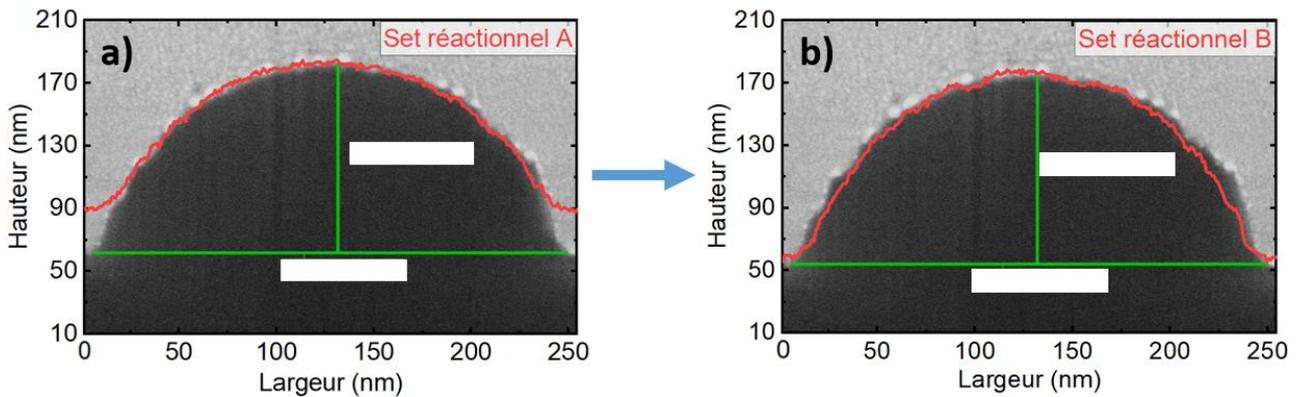
**Tableau 6.III, Espèces solides et espèces plasma incluses dans le set réactionnel B**

<b>Espèces solides</b>	UL, UL*, ULFx, ULFx*, HM, HM*, HMFx, HMFx*, Polymère, Polymère*
<b>Espèces plasma</b>	$CF_3^+$ , $CF_2^+$ , $CF^+$ , $F^+$ , $F_2^+$ , $CF_3$ , $CF_2$ , $CF$ , $F$

**Tableau 6.IV, Réactions de surface incluses dans le set réactionnel B**

n°	Réaction	Commentaire	Probabilité	Y <sub>0</sub>	E <sub>ref</sub>	E <sub>th</sub>	p(θ)
<i>Réactions pour l'underlayer</i>							
R1	UL + I → UL* + I	Activation		0.30	100	5	C1
R2	UL(*) + I → R + I	Pulvérisation ionique		0.30	100	25	C2
R3	UL(*) + CF <sub>x</sub> → UL + Polymère	Création de polymère	0.01 (0.02)				
R4	UL(*) + F → ResFx	Fluorination de la résine	0.01 (0.02)				
R5	UL* + F → R	Gravure de la résine activée	0 (0.004)				
R6	UL(*) + I <sub>imp</sub> → ResFx	Implantation des ions	1				
<i>Réactions pour la couche mixte de l'underlayer</i>							
R7	ULFx + I → ULFx* + I	Activation		0.30	100	5	C1
R8	ULFx(*) + I → R + I	Pulvérisation ionique		0.30	100	25	C2
R9	ULFx(*) + CF <sub>x</sub> → ULFx + Polymère	Création de polymère	0.01 (0.02)				
R10	ULFx* + F → R	Gravure de la couche mixte activée	0 (0.008)				
<i>Réactions pour l'hard mask</i>							
R11	HM + I → HM* + I	Activation		0.25	100	5	C1
R12	HM(*) + I → R + I	Pulvérisation ionique		0.25	100	25	C2
R13	HM(*) + CF <sub>x</sub> → HM + Polymère	Création de polymère	0.01 (0.02)				
R14	HM(*) + F → ResFx	Fluorination de la résine	0.01 (0.02)				
R15	HM* + F → R	Gravure de la résine activée	0 (0.004)				
R16	HM(*) + I <sub>imp</sub> → ResFx	Implantation des ions	1				
<i>Réactions pour la couche mixte de l'hard mask</i>							
R17	HMFx + I → HMFx* + I	Activation		0.25	100	5	C1
R18	HMFx(*) + I → R + I	Pulvérisation ionique		0.25	100	25	C2
R19	HMFx(*) + CF <sub>x</sub> → HMFx + Polymère	Création de polymère	0.01 (0.02)				
R20	HMFx* + F → R	Gravure de la couche mixte activée	0 (0.008)				
<i>Réactions pour le polymère</i>							
R21	Polymère + I → Polymère* + I	Activation		0.29	100	5	C1
R22	Polymère(*) + I → CF <sub>2</sub> + I	Pulvérisation ionique		0.29	100	25	C2
R23	Polymère(*) + CF <sub>x</sub> → Solide + Polymère	Création de polymère	0.01 (0.02)				
R24	Polymère(*) + F → CF <sub>3</sub>	Gravure du polymère	0.1 (0.2)				

Les profils de gravure simulés et expérimentaux pour nos conditions de référence sont comparés à nouveau dans la figure 6.12, pour le set réactionnel A (cf. figure 6.12a) et le set réactionnel B (cf. figure 6.12b). On peut voir sur cette figure que considérer des vitesses de gravure différentes pour les deux résines améliore grandement l'accord entre simulation et expérience sur les flancs du profil pour nos conditions de référence. Dans la prochaine partie, nous comparerons les profils simulés et expérimentaux pour d'autres conditions plasma (pression, puissance HF, puissance LF, etc.) afin de voir si le set de réactions mis à jour (cf. tableau 6.IV) doit encore être optimisé.

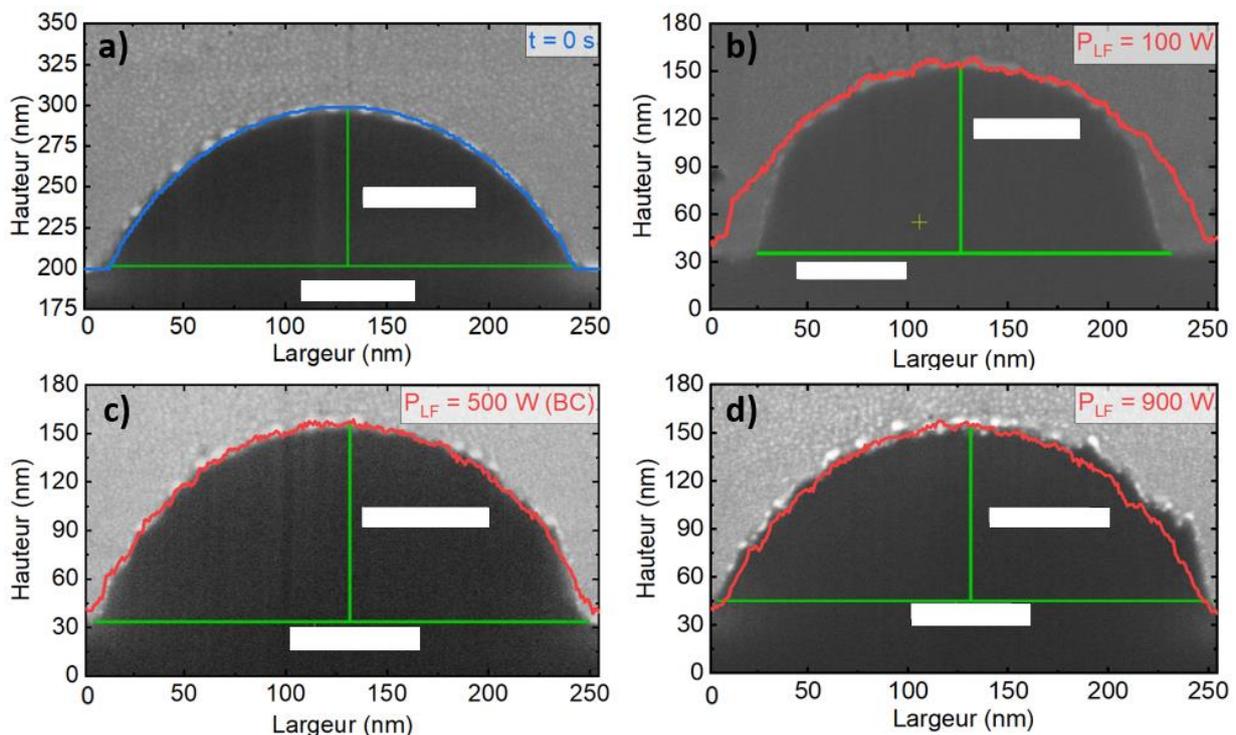


**Figure 6.12** – Gravure d’une microlentille en résine dans nos conditions plasma de référence ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W). Profil de gravure final simulé (en rouge) avec **a)** le set réactionnel A (tableau 6.II) et **b)** le set réactionnel B (cf. tableau 6.IV), superposé à une image MEB du profil expérimental.

### 6.3.2 Gravure pour différentes conditions plasma : seconde optimisation du set réactionnel

Cette section se concentre sur la comparaison des profils de gravure simulés et expérimentaux obtenus dans nos conditions plasma de référence ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W) mais pour différentes puissances basse fréquence. Dans cette étude, nous faisons varier la puissance basse fréquence  $P_{LF}$  entre 100 W et 900 W<sup>mmm</sup>. Ces comparaisons nous permettront d’améliorer une seconde fois notre set réactionnel. Le set réactionnel C obtenu dans cette section sera le set final utilisé dans le reste de l’étude.

#### Comparaison simulation / expérience



**Figure 6.13** – **a)** Comparaison des profils simulés et expérimentaux avant gravure. **b), c), d)** Comparaison des profils gravés simulés et expérimentaux finaux pour différentes valeurs de la puissance basse fréquence (100 W, 500 W et 900 W). Set de réactions utilisé: set réactionnel B (tableau 6.IV). ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W)

<sup>mmm</sup>  $P_{LF} \in \{100, 300, 500, 700, 900\}$  W

La figure 6.13 montre les comparaisons entre les profils de gravure simulés et expérimentaux pour différentes valeurs de la puissance basse fréquence. Pour des valeurs de  $P_{LF}$  supérieures ou égales à 500 W, on observe un bon accord entre simulation et expérience. Néanmoins, pour  $P_{LF} = 100$  W, on observe la formation de falaises sur le profil expérimental (de chaque côté de la microlentille) qui n'apparaissent pas sur le profil simulé. Ces falaises sont problématiques d'un point de vue industriel car elles augmentent l'écart entre les lentilles et donc les zones optiquement mortes du capteur. Elles entraînent également des problèmes de fiabilité dans la suite du procédé de fabrication. En effet, après l'étape de gravure, les lentilles sont encapsulées sous une couche protectrice transparente, mais lorsque des falaises comme celles de la figure 6.13b sont présentes, des défauts peuvent apparaître dans cette couche (vide, fissure, etc.) à cause d'un remplissage non conforme ou du stress mécanique. Connaître les conditions opératoires dans lesquelles elles apparaissent et les mécanismes de gravure menant à leur formation est donc important pour développer de nouvelles technologies utilisant des microlentilles. D'autres comparaisons montrent que des falaises apparaissent aussi sur les profils expérimentaux à haute pression ( $p \geq 60$  mTorr) et basse puissance haute fréquence ( $P_{HF} \leq 500$  W), mais pas sur les profils simulés. De telles falaises n'apparaissant jamais dans nos simulations, nous en avons conclu que le set réactionnel B (cf. Tableau 6.IV) passait à côté d'un mécanisme de gravure clé et nécessitait donc une nouvelle optimisation.

### Seconde optimisation du set réactionnel

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que des falaises apparaissent pendant la gravure de la microlentille, principalement à haute pression ou pour de basses puissances RF. Ces conditions opératoires étant celles où l'énergie des ions (à haute pression ou bas  $P_{LF}$ ) ou le flux d'ions (à bas  $P_{HF}$ ) sont faibles, une hypothèse est que la pulvérisation ionique est moins dominante et que l'importance de la gravure par les radicaux tend à augmenter (R5, R10, R15 et R20 dans le tableau 6.IV). Dans notre set réactionnel B, cette gravure par les radicaux n'a lieu que pour des espèces solides activées par les ions, or, ces espèces activées sont essentiellement localisées en haut de la microlentille et non sur ses flancs (cf. figure 6.9). Cette distribution signifie donc que les radicaux ne peuvent pas graver les flancs de la microlentille dans notre set réactionnel B.

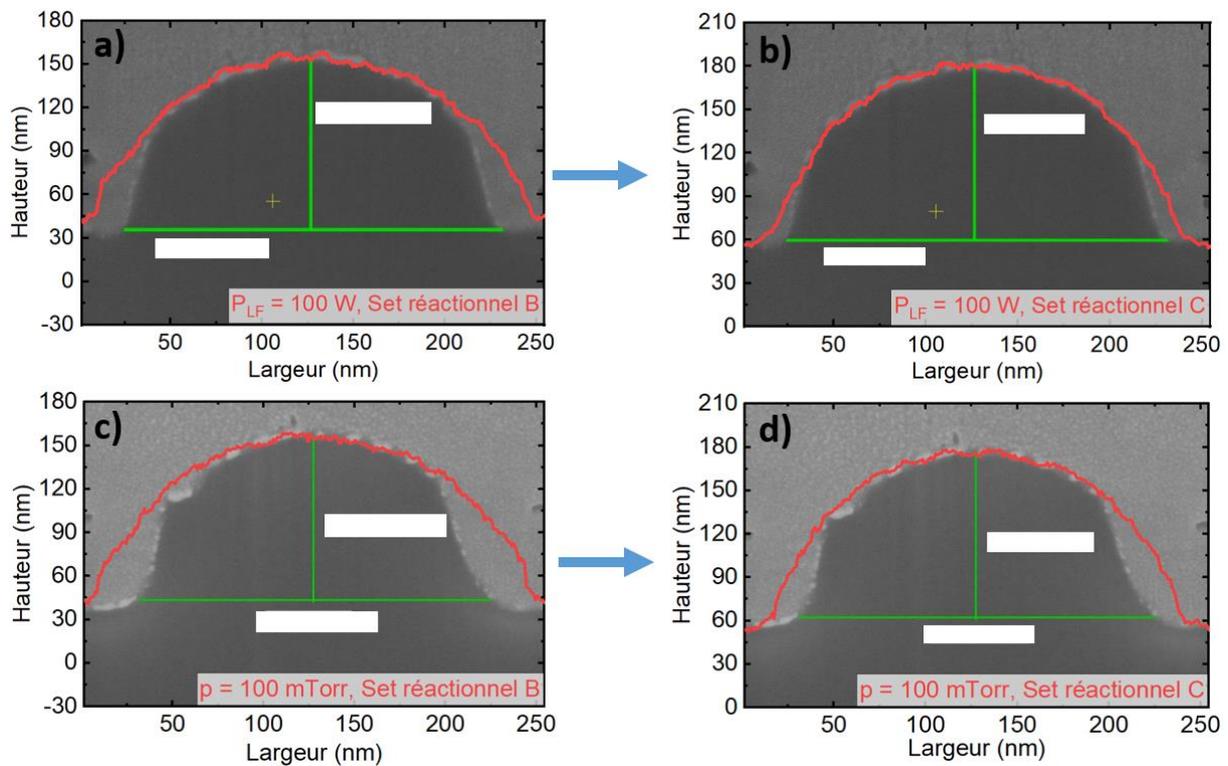
Pour remédier à cette limitation, nous avons choisi de modifier les réactions de gravure par les radicaux pour autoriser la gravure des espèces solides non activées dans la couche modifiée de la résine underlayer (espèce ULFx). Dans le set réactionnel C, la réaction R10 est donc modifiée (cf. tableau 6.V) et la probabilité de gravure associée à cette réaction pour l'espèce ULFx (non activée) est fixée à  $2 \times 10^{-4}$ . Cette probabilité a été déterminée de manière empirique (en comparant systématiquement profils simulés et profils expérimentaux pour différentes conditions opératoires), afin d'obtenir le meilleur accord entre simulation et expérience. Le tableau 6.V présente le set réactionnel C, qui est le set final utilisé dans le reste de notre étude. Les modifications par rapport au set réactionnel B (cf. tableau 6.IV) sont surlignées en jaune. Notons qu'en plus de modifier la réaction R10, nous avons dû diminuer le rendement de pulvérisation ionique  $Y_0$  dans les réactions R1, R2, R7 et R8 pour garder une vitesse de gravure proche de celle mesurée expérimentalement.

Tableau 6.V, Réactions de surface incluses dans le set réactionnel C

n°	Réaction	Commentaire	Probabilité	$Y_0$	$E_{ref}$	$E_{th}$	$p(\theta)$
<i>Réactions pour l'underlayer</i>							
R1	$UL + I \rightarrow UL^* + I$	Activation		0.28	100	5	C1
R2	$UL^{(*)} + I \rightarrow R + I$	Pulvérisation ionique		0.28	100	25	C2
R3	$UL^{(*)} + CF_x \rightarrow UL + Polymère$	Création de polymère	0.01 (0.02)				
R4	$UL^{(*)} + F \rightarrow ResFx$	Fluorination de la résine	0.01 (0.02)				
R5	$UL^* + F \rightarrow R$	Gravure de la résine activée	0 (0.004)				
R6	$UL^{(*)} + I_{imp} \rightarrow ResFx$	Implantation des ions	1				
<i>Réactions pour la couche mixte de l'underlayer</i>							

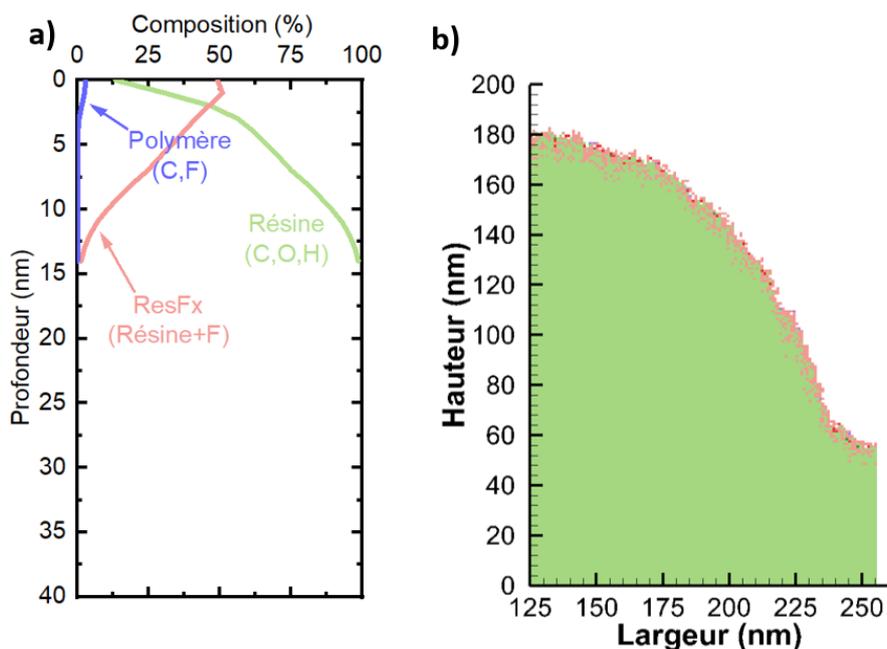
R7	$ULFx + I \rightarrow ULFx^* + I$	Activation		0.28	100	5	C1
R8	$ULFx^{(*)} + I \rightarrow R + I$	Pulvérisation ionique		0.28	100	25	C2
R9	$ULFx^{(*)} + CF_x \rightarrow ULFx + Polymère$	Création de polymère	0.01 (0.02)				
R10	$ULFx^{(*)} + F \rightarrow R$	Gravure de la couche mixte activée	$2 \times 10^{-4}$ (0.008)				
<i>Réactions pour l'hard mask</i>							
R11	$HM + I \rightarrow HM^* + I$	Activation		0.25	100	5	C1
R12	$HM^{(*)} + I \rightarrow R + I$	Pulvérisation ionique		0.25	100	25	C2
R13	$HM^{(*)} + CF_x \rightarrow HM + Polymère$	Création de polymère	0.01 (0.02)				
R14	$HM^{(*)} + F \rightarrow ResFx$	Fluorination de la résine	0.01 (0.02)				
R15	$HM^* + F \rightarrow R$	Gravure de la résine activée	0 (0.004)				
R16	$HM^{(*)} + I_{imp} \rightarrow ResFx$	Implantation des ions	1				
<i>Réactions pour la couche mixte de l'hard mask</i>							
R17	$HMFx + I \rightarrow HMFx^* + I$	Activation		0.25	100	5	C1
R18	$HMFx^{(*)} + I \rightarrow R + I$	Pulvérisation ionique		0.25	100	25	C2
R19	$HMFx^{(*)} + CF_x \rightarrow HMFx + Polymère$	Création de polymère	0.01 (0.02)				
R20	$HMFx^* + F \rightarrow R$	Gravure de la couche mixte activée	0 (0.008)				
<i>Réactions pour le polymère</i>							
R21	$Polymère + I \rightarrow Polymère^* + I$	Activation		0.29	100	5	C1
R22	$Polymère^{(*)} + I \rightarrow CF_2 + I$	Pulvérisation ionique		0.29	100	25	C2
R23	$Polymère^{(*)} + CF_x \rightarrow Solide + Polymère$	Création de polymère	0.01 (0.02)				
R24	$Polymère^{(*)} + F \rightarrow CF_3$	Gravure du polymère	0.1 (0.2)				

La figure 6.14 illustre l'amélioration de l'accord simulation/expérience lorsque l'on passe du set réactionnel B (cf. tableau 6.IV) au set réactionnel C (cf. tableau 6.V). Les figures 6.14a et b montrent l'amélioration du profil simulé pour  $P_{LF} = 100$  W et les figures c et d pour  $p = 100$  mTorr. Bien qu'il y ait une amélioration notable des profils obtenus avec le set réactionnel C (cf. tableau 6.IV), la formation de falaises observée expérimentalement n'est toujours pas réellement capturée. Nous fournirons des pistes concernant les modifications additionnelles du set de réactions qui auraient pu être envisagées dans nos perspectives.



**Figure 6.14** – Comparaison des profils de gravure simulés (en rouge) pour  $P_{LF} = 100$  W puis  $p = 100$  mTorr avec **a), c)** le set réactionnel B (tableau 6.IV) et **b), d)** le set réactionnel C (tableau 6.V), superposés à l'image MEB du profil expérimental correspondant. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $P_{HF}=1000$  W)

Notons enfin que l'utilisation du set réactionnel C (cf. tableau 6.V) ne modifie pas fondamentalement les résultats obtenus dans la section 6.3.1 avec le set réactionnel A (cf. tableau 6.II). En effet, la vitesse de gravure pour nos conditions de référence passe de  $0.192 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le set A à  $0.197 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le set C, et l'épaisseur de la couche modifiée est toujours de 14 nm. La composition de cette couche dans le cas des simulations de gravure pleine plaque ou sur substrat avec motifs ne change pas non plus (cf. figure 6.15a). Dans le cas de la microlentille, on observe toujours deux zones distinctes avec une couche modifiée épaisse en haut de la lentille et une couche mince sur les flancs, comme illustré dans la figure 6.15b.



**Figure 6.15** – Simulations de gravure avec le set réactionnel C (tableau 6.V) dans les conditions plasma de référence ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W). **a)** Composition de la couche modifiée pour une simulation pleine plaque, **b)** Demi-profil et composition finale de la microlentille gravée.

## 6.4 Influence des conditions opératoires sur la gravure

### 6.4.1 Impact de la puissance haute fréquence

Dans cette section, nous étudions l'impact de la puissance haute fréquence sur la gravure de substrats pleine plaque et sur la gravure de microlentilles. Pour cela, nous nous plaçons dans nos conditions plasma de référence ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W) et faisons varier la puissance haute fréquence  $P_{HF}$  de 100 à 1500 W<sup>nm</sup>. Les données expérimentales sont mesurées seulement pour des  $P_{HF}$  de 500, 1000 et 1500 W. Nous étudions l'impact de  $P_{HF}$  sur la vitesse de gravure, puis sur l'épaisseur et la composition de la couche modifiée, et enfin sur les profils des microlentilles.

#### Gravure de substrats pleine plaque

On peut voir l'évolution de la vitesse de gravure avec la puissance haute fréquence pour un substrat de résine pleine plaque dans la figure 6.16a. La vitesse de gravure simulée est multipliée par 3 lorsque  $P_{HF}$  augmente de 100 W à 1500 W. Un très bon accord entre simulation (noir) et expérience (rouge) est observé pour toutes les valeurs de  $P_{HF}$  avec une différence maximale de 4.2 % pour  $P_{HF} = 1500$  W, qui reste largement dans les barres d'incertitudes expérimentales. Ce résultat est assez remarquable puisque les paramètres du set de réactions utilisé (set réactionnel C), en particulier le rendement de pulvérisation  $Y_0$ , ont été choisis de manière à ce que les valeurs de vitesse de gravure mesurées et simulées soient proches pour nos conditions de référence (cf. section 6.2.1). Ce choix de valeurs ne reposait donc pas sur des tests faits dans d'autres conditions plasma. Dans ce cas, la figure 6.16a montre que la vitesse de gravure suit les variations du flux d'ions positifs impactant le substrat.

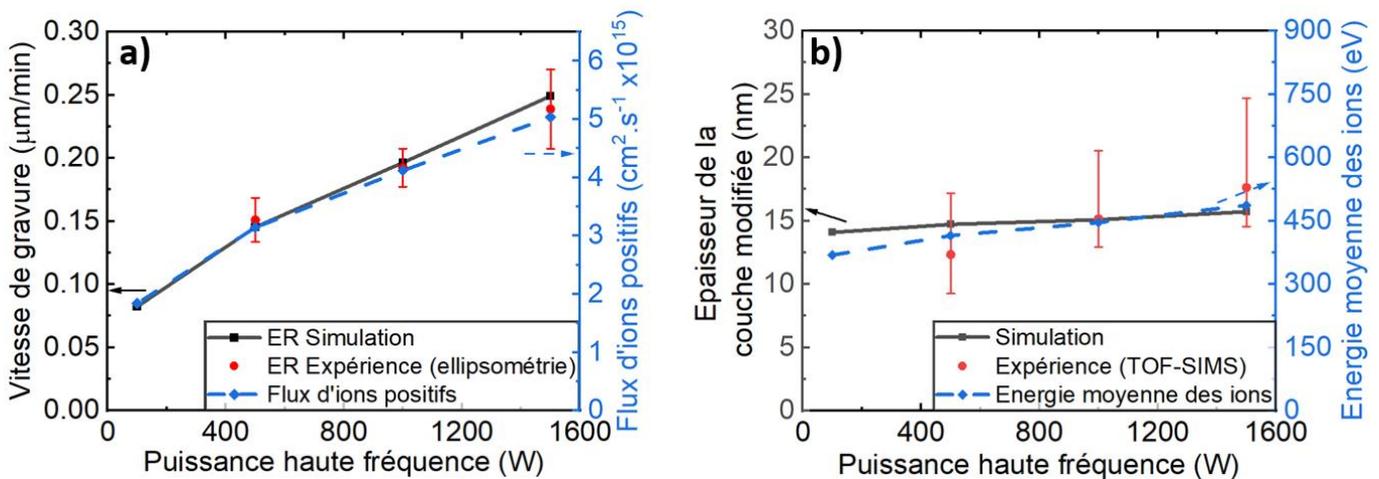
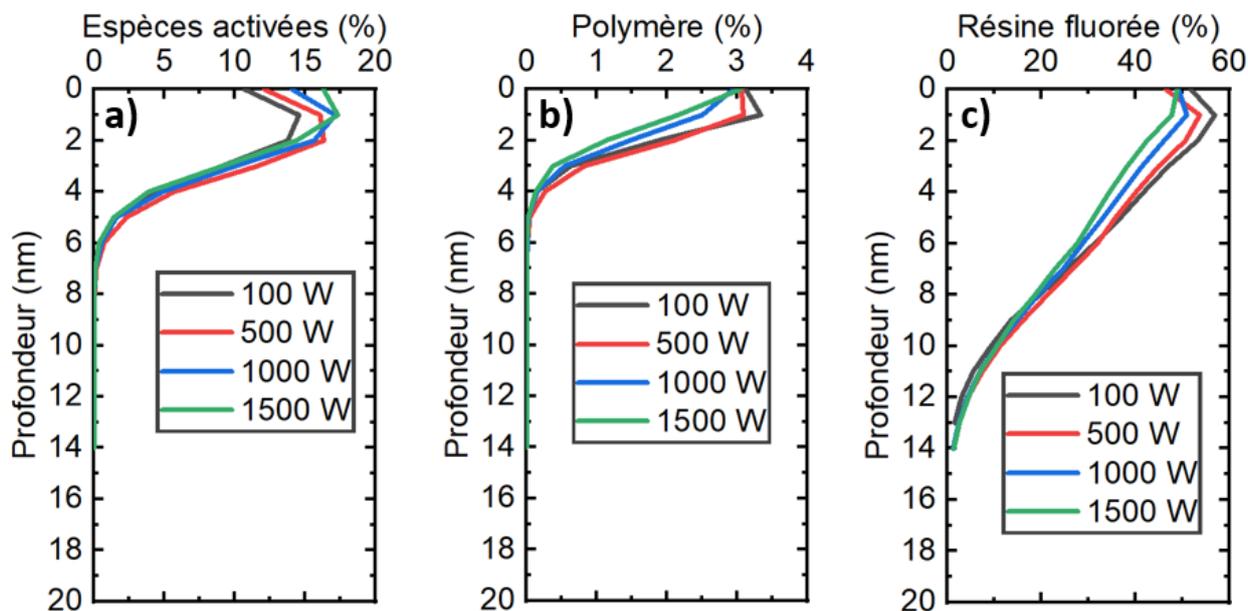


Figure 6.16 – Gravure d'un substrat de résine pleine plaque : Impact de la puissance haute fréquence sur a) la vitesse de gravure et le flux d'ions positifs et b) l'épaisseur de la couche modifiée et l'énergie moyenne des ions. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W)

Sur la figure 6.16b, on peut observer la variation de l'épaisseur de la couche modifiée en fonction de la puissance haute fréquence. Entre 500 W et 1500 W, cette épaisseur augmente de seulement 7 % dans nos simulations, contre 43 % d'augmentation pour les mesures TOF-SIMS. La différence maximale entre valeurs simulées et expérimentales est de 19 % pour  $P_{HF} = 500$  W. Bien que nos valeurs simulées soient dans les barres d'incertitudes expérimentales, les épaisseurs simulées et expérimentales augmentent à des rythmes assez différents. Cela pourrait être dû à la manière dont le module MCFPM traite l'implantation des ions. En effet, dans nos simulations, la profondeur d'implantation dépend seulement de l'énergie de l'espèce incidente et du couple espèce ionique / espèce solide considéré (cf. section 2.3.2). D'une part, ces profondeurs d'implantation sont tabulées dans le code pour une résine générique et pourraient donc ne pas correspondre exactement à celles attendues pour la résine underlayer utilisée dans nos expériences. D'autre part, les espèces

<sup>nm</sup>  $P_{HF} \in \{100, 500, 1000, 1500\}$  W

ioniques tabulées dans HPEM sont toutes des espèces atomiques ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{F}^+$ , etc.), dont les profondeurs d'implantation en fonction de l'énergie incidente ne correspondent a priori pas à celles des espèces moléculaires ( $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ , etc) également considérées dans notre simulation, qui tendent plutôt à se dissocier en impactant la surface (Delfino et al. 1986), (Hamamoto et al. 2005).

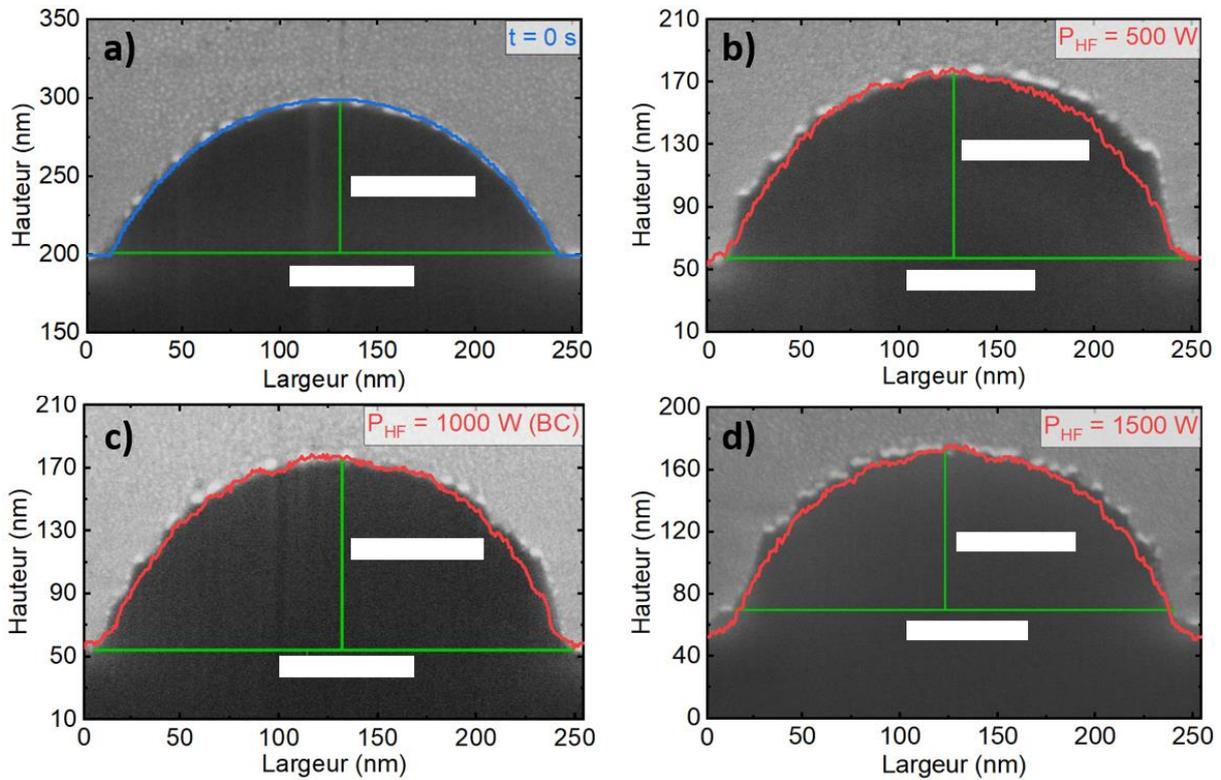


**Figure 6.17** – Simulation de gravure d'un substrat de résine pleine plaque. Pourcentage **a)** d'espèces activées, **b)** de polymère et **c)** de résine fluorée dans la couche modifiée pour différentes valeurs de la puissance haute fréquence. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{\text{LF}}=500$  W)

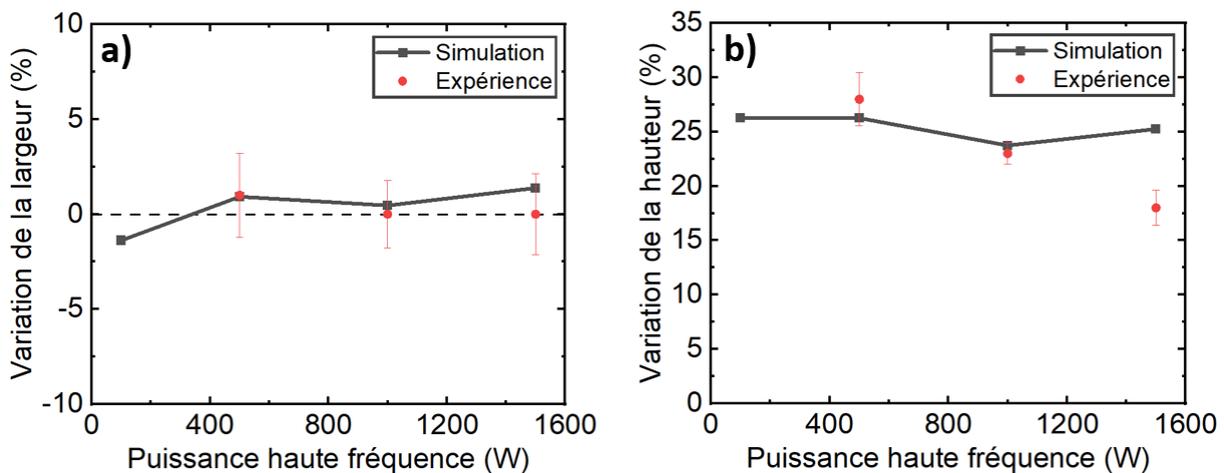
La figure 6.17 illustre la composition de la couche modifiée (en pourcentage d'espèces activées, de polymère et de résine fluorée) pour différentes valeurs de puissances haute fréquence. On peut voir sur la figure 6.17a que le pic d'espèces activées passe de 14.6 % pour  $P_{\text{HF}} = 100$  W à 17.3 % pour  $P_{\text{HF}} = 1500$  W. La distribution de polymère donnée dans la figure 6.17b est quand à elle quasiment inchangée en fonction de  $P_{\text{HF}}$ . Enfin, la distribution de résine fluorée passe d'une distribution avec un pic en surface à une distribution plus linéaire lorsque la puissance haute fréquence augmente (cf. figure 6.17c). La composition de la couche modifiée est donc peu impactée par la puissance haute fréquence. L'augmentation du pourcentage d'espèces activées et le changement de distribution spatiale de la résine fluorée sont probablement dues à l'augmentation du flux d'ions et de l'énergie moyenne des ions avec  $P_{\text{HF}}$  (cf. section 5.5.2).

### Gravure de microlentilles

Les profils simulés et expérimentaux des microlentilles gravées sont comparés dans la figure 6.18 pour différentes valeurs de  $P_{\text{HF}}$ . Les valeurs des temps de gravure équivalents sont 66 s, 47 s et 33s pour  $P_{\text{HF}} = 500$  W, 1000 W et 1500 W, respectivement. On observe un bon accord entre profils simulés et expérimentaux pour toutes les valeurs de  $P_{\text{HF}}$ . Néanmoins, les falaises observées expérimentalement sur les flancs de la microlentille pour  $P_{\text{HF}} = 500$  W ne sont pas prédites dans les simulations. On peut aussi voir que les largeurs simulées et expérimentales des microlentilles ne semblent pas affectées par la gravure. Ceci est confirmé sur la figure 6.19a qui montre la variation de largeur du profil pendant la gravure. Enfin, on peut voir sur les profils de la figure 6.18 et sur la figure 6.19b que la hauteur des microlentilles augmente de 20 à 25 % durant la gravure. À l'exception du cas où  $P_{\text{HF}} = 1500$  W, pour lequel la hauteur simulée est supérieure à la hauteur mesurée expérimentalement, les variations de hauteur et de largeur prédites par la simulation et mesurées expérimentalement concordent bien pour toutes les puissances testées.



**Figure 6.18** – Gravure de microlentilles en résine : Impact de la puissance haute fréquence. **a)** Profils simulés et expérimentaux avant gravure, **b), c), d)** Profils de gravure simulés et expérimentaux pour  $P_{HF} = 500$  W, 1000 W et 1500 W. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W)



**Figure 6.19** – Variation de **a)** la largeur de la microlentille et **b)** la hauteur de la microlentille par rapport au profil avant gravure en fonction de la puissance haute fréquence. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W)

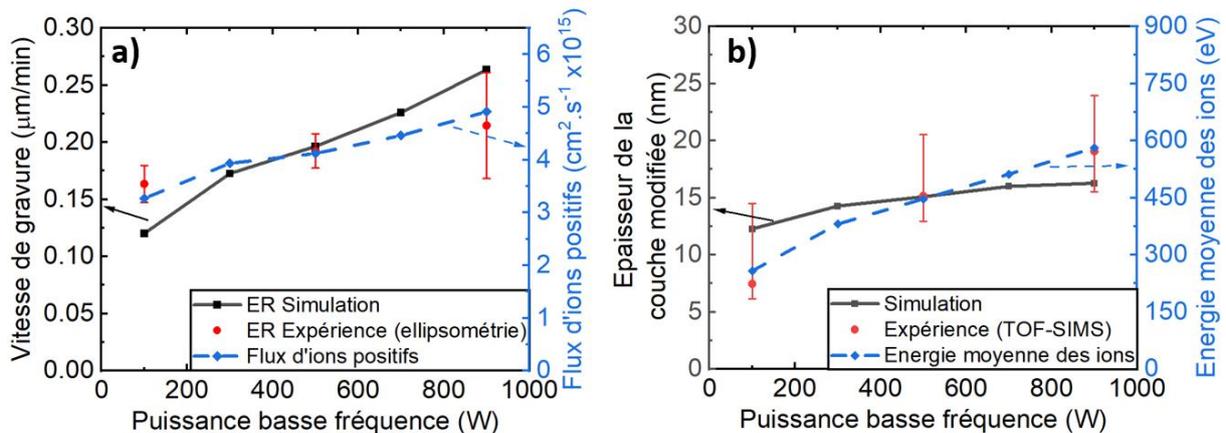
## 6.4.2 Influence de la puissance basse fréquence

Dans cette section, nous étudions l'impact de la puissance basse fréquence sur la gravure de substrats pleine plaque et sur la gravure de microlentilles. Pour cela, nous nous plaçons dans nos conditions plasma de référence ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W) et faisons varier la puissance basse fréquence  $P_{LF}$  entre 100 W à 900 W<sup>000</sup>. Les données expérimentales sont mesurées pour des  $P_{LF}$  de 100, 500 et 900 W. Nous étudions l'impact de  $P_{LF}$  sur la vitesse de gravure, puis sur l'épaisseur et la composition de la couche modifiée, et enfin sur les profils des microlentilles.

<sup>000</sup>  $P_{LF} \in \{100, 300, 500, 700, 900\}$  W

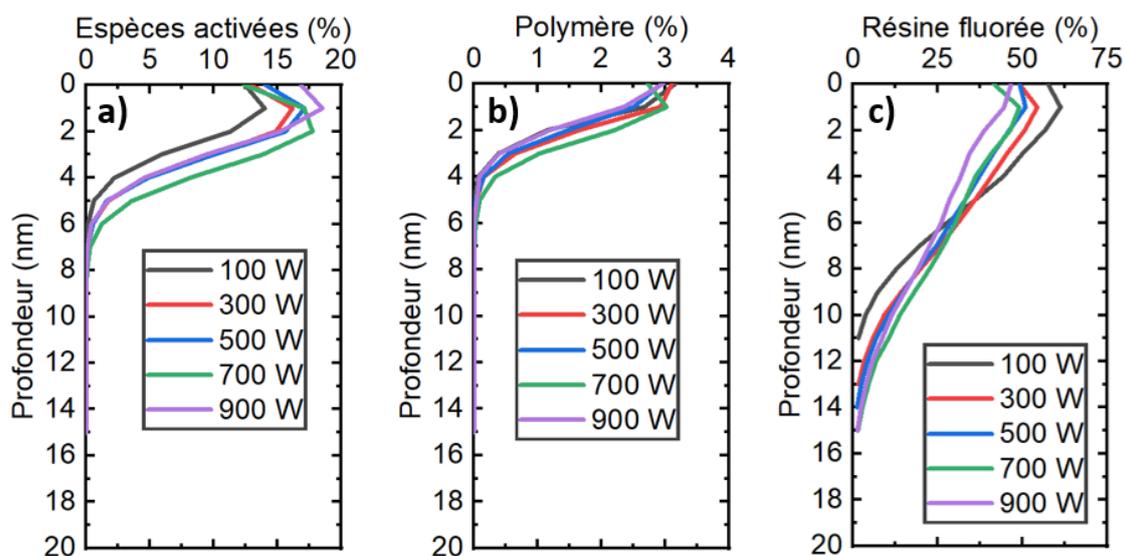
## Gravure de substrats pleine plaque

La figure 6.20a montre l'évolution des vitesses de gravure simulées et expérimentales avec la puissance basse fréquence  $P_{LF}$ . On observe que la vitesse de gravure augmente avec la puissance  $P_{LF}$  et qu'elle est corrélée à l'augmentation du flux d'ions qui impactent le substrat. Quantitativement, la vitesse de gravure simulée augmente d'un facteur 2.2 lorsque  $P_{LF}$  passe de 100 W à 900 W tandis que la vitesse de gravure expérimentale n'augmente que d'un facteur 1.3 (+ 30 %).



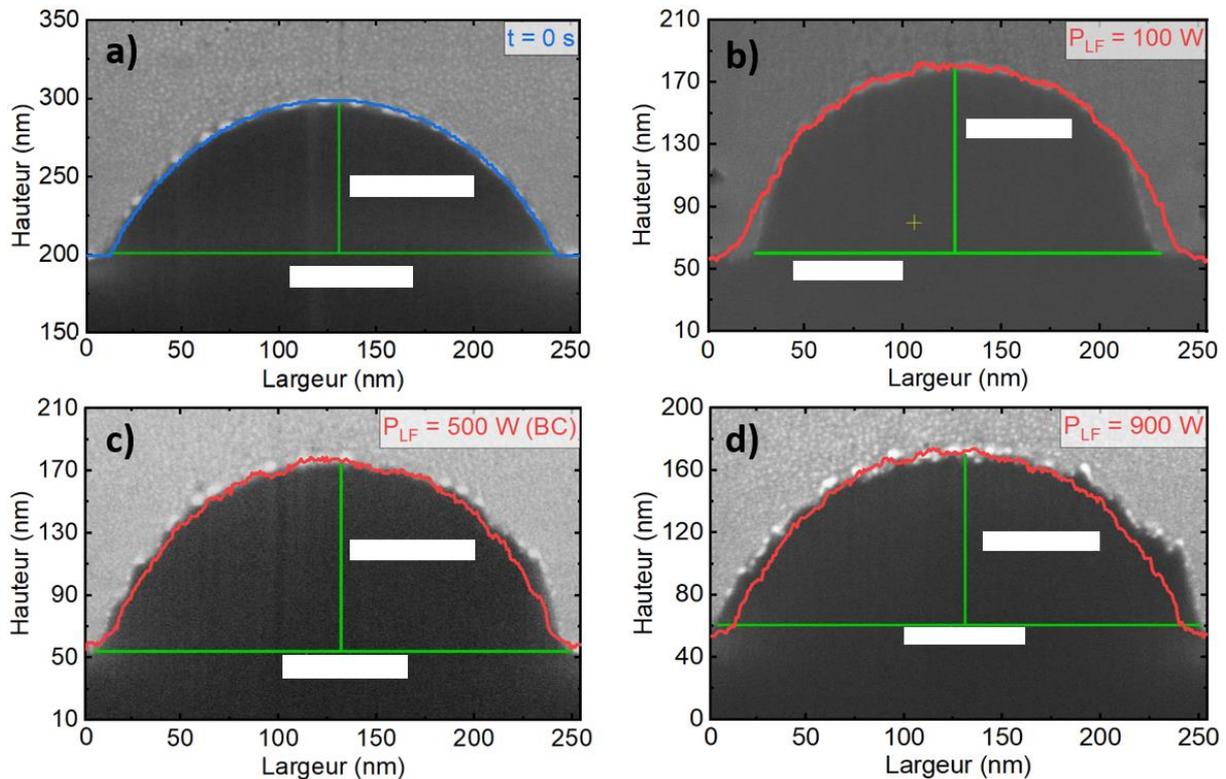
**Figure 6.20** – Gravure d'un substrat de résine pleine plaque : Impact de la puissance basse fréquence sur a) la vitesse de gravure et le flux d'ions positifs, b) l'épaisseur de la couche modifiée et l'énergie moyenne des ions. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W)

La figure 6.20b montre une augmentation des épaisseurs de couches modifiées avec  $P_{LF}$ , corrélée à l'augmentation de l'énergie ionique moyenne. Quantitativement, l'épaisseur de la couche simulée augmente de 33 % lorsque  $P_{LF}$  passe de 100 W à 900 W, contre 155 % ( $\times 2.55$ ) pour l'épaisseur mesurée. Ces différences pourraient s'expliquer par les mêmes causes que celles exposées dans la section précédente : la simulation de l'implantation ionique dans le module MCFPM repose sur des données tabulées valables pour des ions atomiques s'implantant dans une résine générique, aux propriétés probablement différentes de la résine underlayer utilisée expérimentalement. La figure 6.21 montre l'évolution de la composition de la couche modifiée pour différentes valeurs de  $P_{LF}$ . Le pic d'espèces activées augmente de 4.5 % entre  $P_{LF} = 100$  W et  $P_{LF} = 900$  W, tandis que la distribution de polymère n'est pas fortement impactée par la puissance basse fréquence. La distribution de résine fluorée atteint quant à elle des profondeurs plus importantes et devient linéaire pour des valeurs de  $P_{LF}$  élevées.



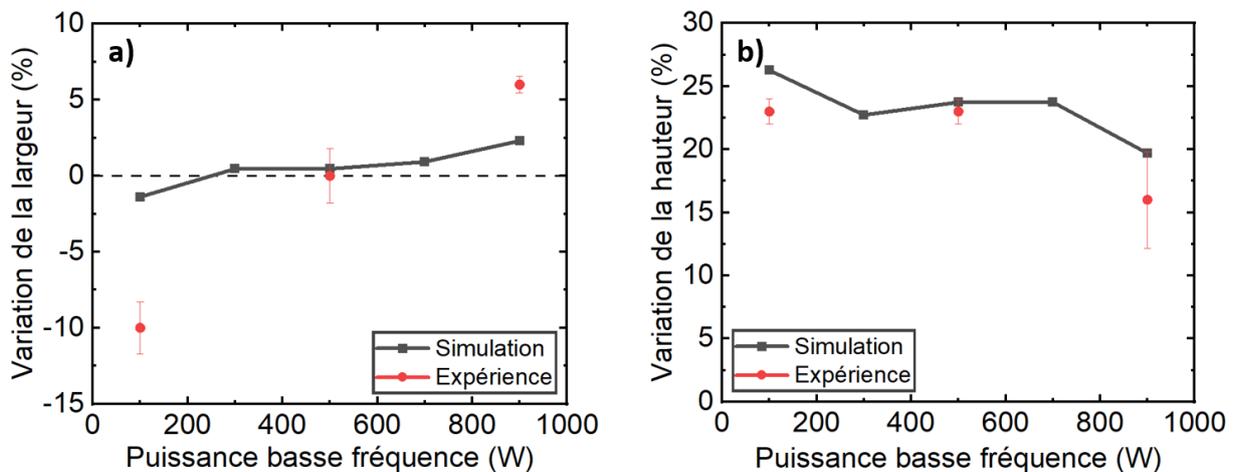
**Figure 6.21** – Pourcentage a) d'espèces activées, b) de polymère et c) de résine fluorée dans la couche modifiée pour différentes valeurs de la puissance basse fréquence. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W)

## Gravure de microlentilles



**Figure 6.22** – Gravure de microlentilles en résine : Impact de la puissance basse fréquence. **a)** Profils simulés et expérimentaux avant gravure, **b), c), d)** Profils de gravure simulés et expérimentaux pour  $P_{LF} = 100$  W, 500 W et 900 W. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W)

La figure 6.22 montre les comparaisons entre profils de gravure simulés et expérimentaux pour différentes valeurs de  $P_{LF}$ . Les valeurs des temps de gravure équivalents sont 75 s, 47 s et 33 s pour  $P_{LF} = 100$  W, 500 W et 900 W, respectivement. Pour  $P_{LF} = 100$  W, le profil simulé est proche du profil expérimental, mais les falaises observées expérimentalement ne sont pas prédites par la simulation. C'est pourquoi la diminution de la largeur du profil pour  $P_{LF} = 100$  W (cf. figure 6.23a) est plus importante expérimentalement. Au contraire, pour  $P_{LF} = 900$  W, la largeur du profil est plus importante pour le profil expérimental que pour le profil simulé. Les effets de  $P_{LF}$  sur la largeur des microlentilles ne sont donc pas bien capturés par la simulation. En particulier, il semblerait que l'écart inter-microlentille puisse être comblé en augmentant  $P_{LF}$ , même en l'absence de tension DC, ce qui n'est pas reflété numériquement. En revanche, les effets sur la hauteur semblent être assez bien modélisés comme le montre la figure 6.23b.



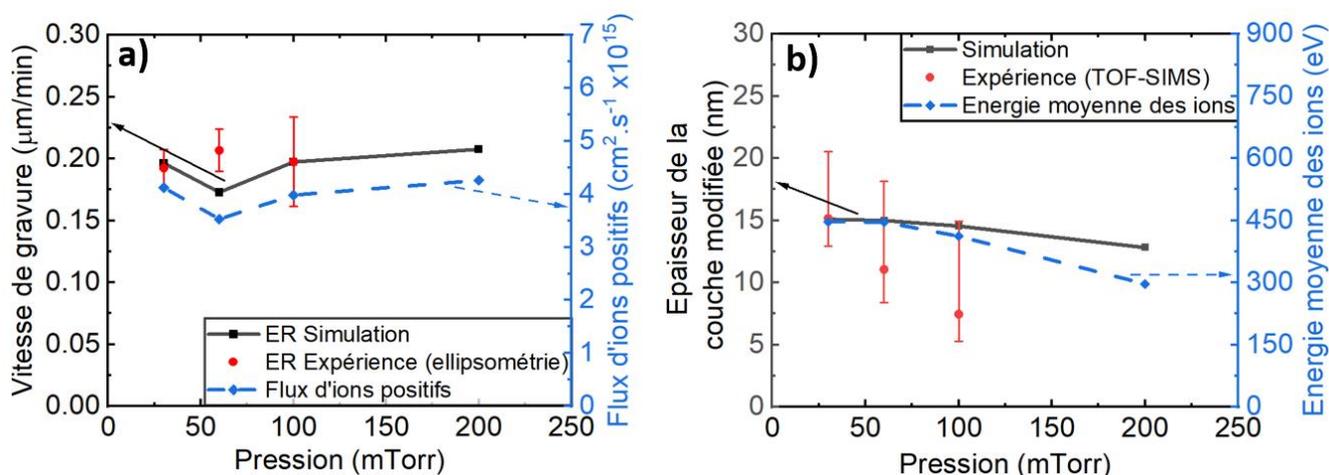
**Figure 6.23** – Variations de **a)** la largeur de la microlentille et **b)** la hauteur de la microlentille par rapport au profil avant gravure en fonction de la puissance basse fréquence. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{HF}=1000$  W)

### 6.4.3 Effet de la pression

Dans cette section, nous étudions enfin l'influence de la pression sur la gravure de substrats pleine plaque et sur la gravure de microlentilles. Pour cela, nous nous plaçons dans nos conditions plasma de référence ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W) et faisons varier la pression entre 30 et 200 mTorr<sup>PPP</sup>. Les données expérimentales sont mesurées pour des pressions de 30, 60 et 100 mTorr. Nous étudions l'impact de  $p$  sur la vitesse de gravure, puis sur l'épaisseur et la composition de la couche modifiée, et enfin sur les profils des microlentilles.

#### Gravure de substrats pleine plaque

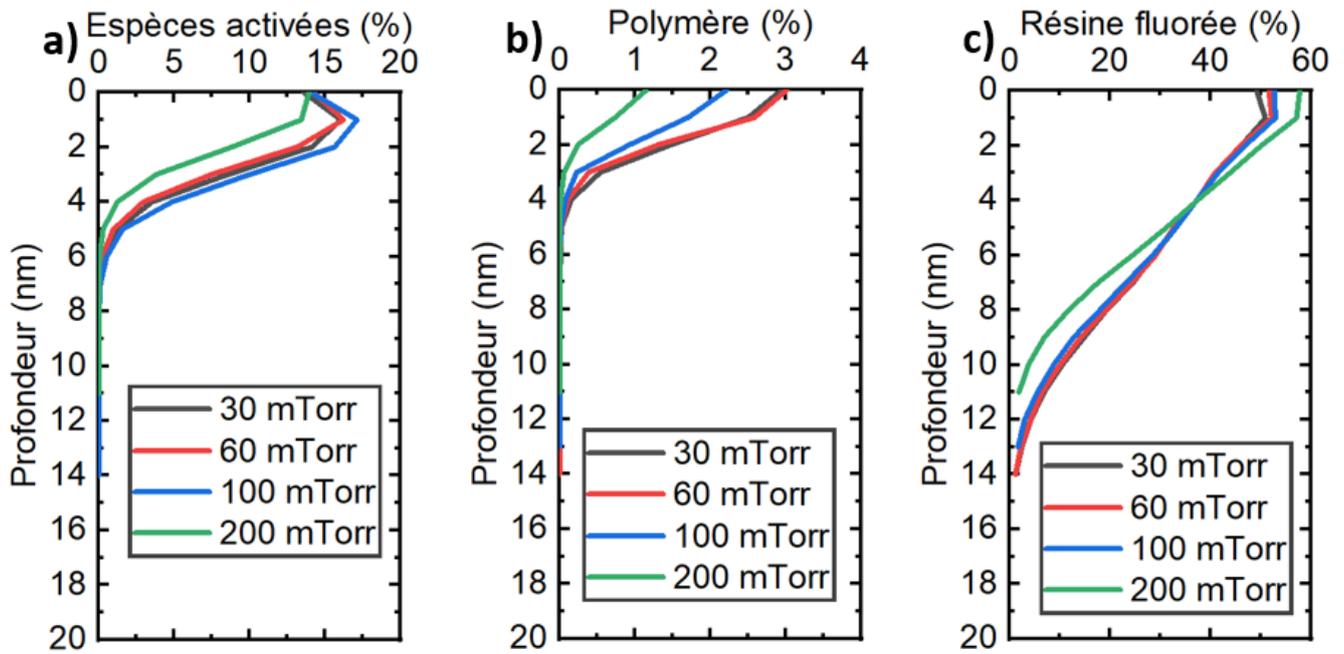
La variation de vitesse de gravure en fonction de la pression est tracée sur la figure 6.24a. On constate un bon accord entre les vitesses de gravure simulées et expérimentales, qui suivent les variations du flux d'ions, excepté pour  $p = 60$  mTorr. À cette pression, la vitesse de gravure simulée est inférieure de 20 % à la vitesse expérimentale. De plus, on voit sur la figure 6.24b que l'épaisseur de la couche modifiée expérimentale décroît beaucoup plus rapidement que l'épaisseur simulée, et avec une pente plus marquée que l'énergie ionique simulée. En considérant que l'épaisseur modifiée expérimentale suivait remarquablement bien les variations de l'énergie moyenne des ions avec les puissances  $P_{\text{LF}}$  et  $P_{\text{RF}}$ , il est possible que l'énergie des ions soit surestimée à haute pression dans nos simulations. Ceci pourrait être dû à une sous-évaluation de l'effet des collisions dans la gaine sur la fonction de distribution ionique, hypothèse qui nécessiterait cependant une étude expérimentale plus poussée pour être validée.



**Figure 6.24** – Gravure d'un substrat de résine pleine plaque : Impact de la pression sur a) la vitesse de gravure et le flux d'ions positifs, b) l'épaisseur de la couche modifiée et l'énergie moyenne des ions Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $\text{CF}_4$ , 250 sccm,  $P_{\text{LF}}=500$  W,  $P_{\text{HF}}=1000$  W)

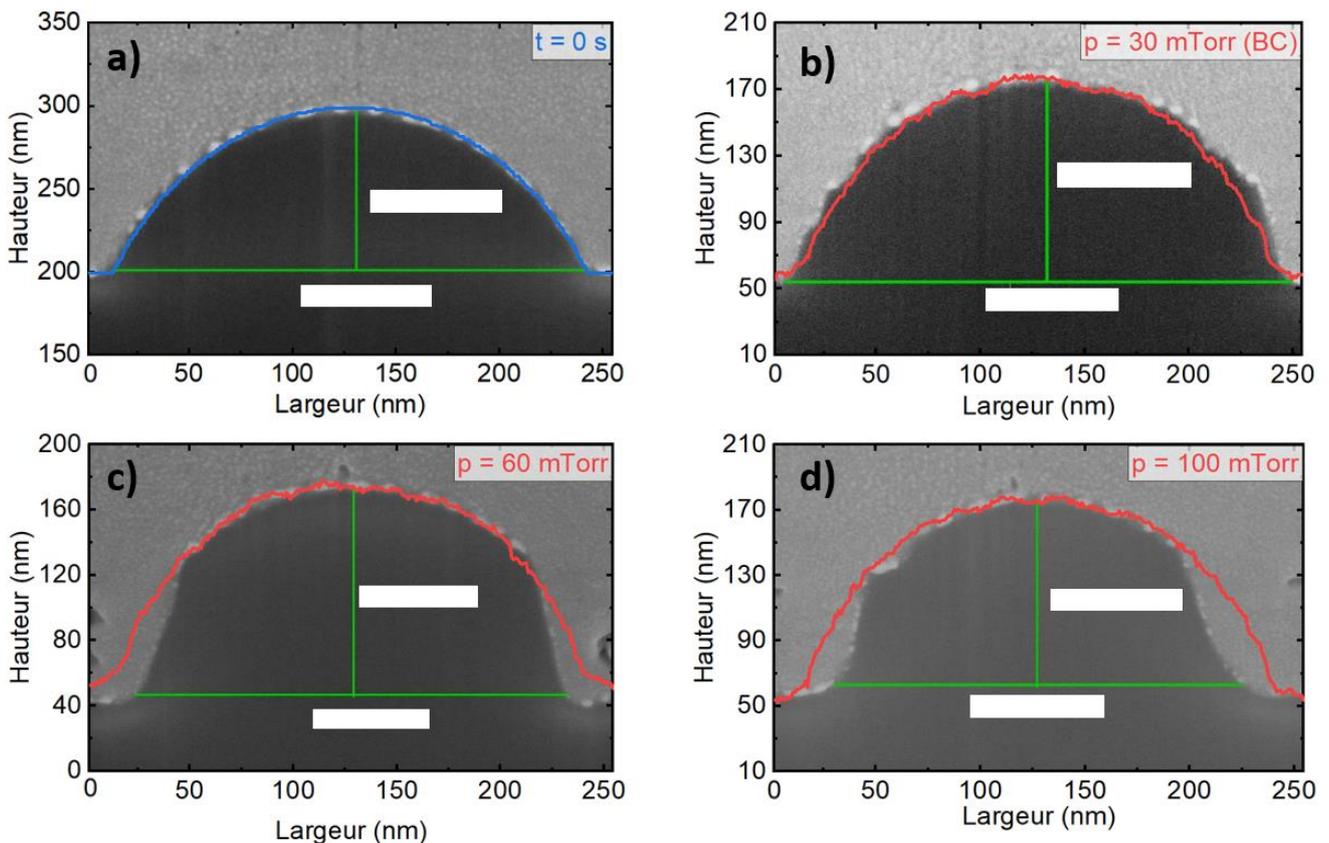
Les compositions des couches modifiées obtenues pour différentes pressions sont données dans la figure 6.25. Le pic d'espèces activées décroît de 27 % avec la pression, probablement à cause de la baisse de l'énergie ionique à haute pression (-44 %, cf. section 5.5.3). La proportion de polymère diminue également avec la pression (cf. figure 6.25b), ce qui s'explique par la décroissance du flux des précurseurs de polymère  $\text{CF}_x$  et l'augmentation des flux d'espèces consommant le polymère (fluor F), observées dans la figure 5.17c. Enfin, l'évolution de la distribution de résine fluorée (cf. figure 6.25c) s'explique par la baisse de l'énergie ionique avec la pression : lorsque  $p$  augmente, l'épaisseur de résine fluorée diminue et son pourcentage est plus important en surface.

<sup>PPP</sup>  $p \in \{30, 60, 100, 200\}$  mTorr

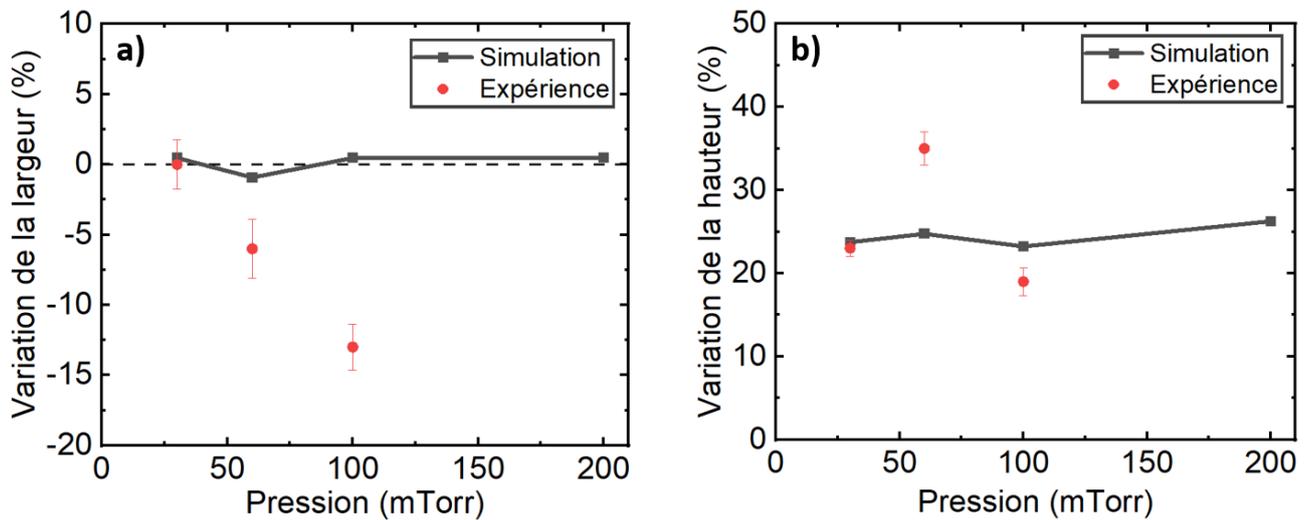


**Figure 6.25** – Pourcentage **a)** d'espèces activées, **b)** de polymère et **c)** de résine fluorée dans la couche modifiée pour différentes valeurs de la pression. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $CF_4$ , 250 sccm,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

### Gravure des microlentilles



**Figure 6.26** – Gravure de microlentilles en résine : Impact de la pression. **a)** Profils simulés et expérimentaux avant gravure, **b), c), d)** Profils de gravure simulés et expérimentaux pour  $p = 30$  mTorr, 60 mTorr et 100 mTorr. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $CF_4$ , 250 sccm,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)



**Figure 6.27** – Variation de a) la largeur de la microlentille et b) la hauteur de la microlentille par rapport au profil avant gravure en fonction de la pression. Set de réactions utilisé: set réactionnel C (tableau 6.V). ( $CF_4$ , 250 sccm,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

Les comparaisons entre profils simulés et expérimentaux pour différentes pressions sont données dans la figure 6.26. Les valeurs des temps de gravure équivalents sont 47 s, 53 s et 46 s pour  $p = 30$  mTorr, 60 mTorr et 100 mTorr, respectivement. Pour des pressions supérieures ou égales à 60 mTorr, on voit des falaises apparaître sur les flancs des microlentilles gravées expérimentalement. Encore une fois, la simulation ne parvient pas à prédire ces falaises pour ces conditions : la figure 6.27a montre que la largeur expérimentale de la microlentille diminue avec la pression tandis que la largeur simulée reste constante. Enfin, les hauteurs simulées et expérimentales tracées sur la figure 6.27b sont globalement en accord, sauf à  $p = 60$  mTorr où la hauteur simulée est inférieure à la hauteur expérimentale.

## 6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé le module de gravure MCFPM (Monte Carlo Feature Profile Model) et développé un nouveau set de réactions de surface pour simuler la gravure de microlentilles en résine carbonée dans les plasmas  $CF_4$ . Les résultats de simulation ont été systématiquement comparés à des expériences de gravure réelles, et à des mesures obtenues par divers moyens de caractérisation de surface (ellipsométrie, TOF-SIMS, TEM) dans les salles blanches de STMicroelectronics, afin d'optimiser puis valider le modèle développé. Les résultats présentés dans ce chapitre ont enfin permis de mieux comprendre l'impact des conditions opératoires (puissances RF basse et haute fréquences, pression, etc.) sur la gravure (vitesse de gravure, épaisseur et composition de la couche modifiée, profils, etc.).

Ce chapitre nous a tout d'abord permis d'expliquer la manière dont nous avons construit notre set de réactions de surface. Le choix des espèces et des réactions présentes dans le premier set développé (set réactionnel A, tableau 6.II) s'est basé sur ce que nous connaissions de la gravure dans les plasmas fluorocarbonés (état de l'art). Ce set réactionnel contient deux types d'interaction plasma / surface, des réactions entre radical et espèce solide (R-S) et des réactions entre ion positif et espèce solide (I-S). Les réactions R-S ont une probabilité fixe tandis que les réactions I-S ont une probabilité dépendante de l'angle et de l'énergie d'impact de l'ion incident. Les probabilités des réactions R-S ont été fixées à partir de valeurs trouvées dans la littérature. Pour les réactions I-S, le rendement de pulvérisation a été ajusté afin que la vitesse de gravure simulée concorde avec la vitesse de gravure expérimentale dans nos conditions plasma de référence. Les probabilités de réaction angulaire ont été fixées en utilisant des valeurs trouvées dans la littérature.

Nous avons ensuite utilisé ce premier set de réactions (set réactionnel A) pour simuler la gravure d'un substrat de résine « pleine plaque » (sans motifs) dans nos conditions plasma de référence. Ceci nous a permis de déterminer la vitesse de gravure, ainsi que l'épaisseur et la composition de la couche modifiée prédites par

le module MCFPM. Nous avons ensuite comparé ces valeurs simulées à des valeurs expérimentales issues de mesures ellipsométriques et TOF-SIMS. Ces comparaisons réalisées sur des substrats couverts de résine underlayer ont montré un bon accord entre simulation et expérience, validant la structure globale de notre set de réactions initial. Nous avons ensuite simulé la gravure d'un substrat couvert de microlentilles dans les mêmes conditions plasma, et analysé la composition des microlentilles gravées. Des différences de hauteur entre les profils de gravure simulés et les profils expérimentaux obtenus par mesures MEB ont été observées. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une vitesse de gravure légèrement différente entre les deux résines utilisées expérimentalement pour les motifs (résine hard mask) et la couche sous-jacente (résine underlayer), ainsi que par la topographie des motifs. Ne pouvant vérifier expérimentalement cette hypothèse sur des substrats nanostructurés, nous avons optimisé notre set de réactions en introduisant deux résines différentes avec deux vitesses de gravures distinctes (set réactionnel B, tableau [6.IV](#)), ce qui a permis d'améliorer grandement l'accord entre profils simulé et expérimental pour nos conditions plasma de référence.

Nous avons ensuite fait varier nos conditions opératoires (puissances RF basse fréquence et haute fréquence, pression) et comparé les profils de gravure simulés et expérimentaux obtenus. Nous avons montré que pour de basses puissances RF ou des pressions élevées, des falaises apparaissaient sur le bord des profils des microlentilles gravées expérimentalement, mais pas sur les profils simulés. Ces conditions correspondant à des régimes de faibles flux ou énergie ioniques, dans lesquels la gravure radicalaire joue un rôle important, nous avons à nouveau modifié notre set de réactions pour augmenter la gravure radicalaire (set réactionnel C, tableau [6.V](#)), ce qui a permis d'améliorer l'accord simulation / expérience pour l'ensemble de nos conditions opératoires.

Une fois notre set réactionnel développé et optimisé (set réactionnel C), nous avons fait varier nos conditions opératoires sur de plus larges gammes et comparé les résultats de nos simulations de gravure (sur substrats « pleine plaque » et substrats nanostructurés) à des données expérimentales obtenues dans les mêmes conditions opératoires. Nous avons montré que la vitesse de gravure sur substrats pleine plaque suit les variations du flux d'ions positifs, tandis que l'épaisseur de la couche modifiée est contrôlée par l'énergie des ions. Les simulations de gravure de microlentilles ont montré un bon accord entre profils simulés et expérimentaux pour des conditions opératoires dans lesquelles la formation de falaises n'était pas observée sur les flancs des microlentilles. En revanche, à haute pression et basse puissance RF, les simulations ne sont pas parvenues à capturer la formation des falaises observées expérimentalement, alors que pour de fortes puissances basse fréquence, c'est la fermeture de l'écart entre les microlentilles qui n'est pas capturé par la simulation. Les mécanismes de formation des falaises et, inversement, de comblement de l'espace entre les microlentilles sont donc encore mal compris, et des études supplémentaires seront nécessaires pour mieux les expliquer.

# Chapitre 7

## Conclusion générale et perspectives

### 7.1 Conclusion

Depuis l'invention du premier transistor en silicium dans les années 50, les progrès fulgurants du secteur de la microélectronique suivent la loi de Moore. Cette dernière prévoit que le nombre de transistors dans les microprocesseurs à base de silicium double tous les deux ans. Néanmoins, l'approche des limites physiques imposées par la mécanique quantique sur la taille minimale des transistors pousse le secteur à s'orienter dans une nouvelle direction : le « More than Moore ». Cette démarche innovante se concentre sur le développement de puces spécifiques pour une certaine application (smartphone, IA, etc.) avec des capacités adaptées à cette utilisation spécifique. Dans cette approche, ce sont les innovations au niveau des matériaux, des architectures de circuits ou des méthodes de conception, qui permettent d'augmenter les performances des circuits intégrés.

Les nouvelles générations de capteurs d'images CMOS développées chez STMicroelectronics sont un bon exemple de ce nouveau type d'intégration. Dans ces capteurs, des composants électroniques photosensibles permettent d'obtenir une image numérique en convertissant un rayonnement électromagnétique en un signal électrique analogique. La photodiode absorbe les photons incidents et les convertit en courant électronique grâce à l'effet photoélectrique. Ce courant est ensuite transformé en tension au niveau du pixel, puis cette tension est lue et envoyée au reste du système pour traitement. Pour augmenter l'efficacité de ces capteurs, des microlentilles sont ajoutées au dessus de chaque pixel afin de concentrer les photons incidents sur la photodiode. Chez STMicroelectronics, ces microlentilles sont formées par fluage thermique d'une matrice de plots de résine photosensible. Cette technique nécessite le maintien d'un écart entre des microlentilles adjacentes pour éviter qu'elles ne fusionnent durant leur formation, laissant ainsi des zones optiquement mortes (non couvertes par les microlentilles) où les photons incidents ne sont pas focalisés sur le capteur et sont donc perdus. Pour collecter un maximum de photons incidents, les microlentilles doivent être jointives, ce qui est réalisé en ajoutant une étape de gravure plasma après le fluage. Lors de cette gravure les microlentilles sont transférées dans une résine substrat tout en élargissant leur base, ce qui comble les espaces latéraux.

Afin de mieux comprendre l'évolution du profil des microlentilles durant cette étape, nous proposons de modéliser la gravure de microlentilles en résine dans un plasma de pur  $\text{CF}_4$  généré dans un réacteur CCP double fréquence. Notre objectif est de comprendre les mécanismes de transfert des motifs et d'étudier l'impact des conditions opératoires (puissances RF basse et haute fréquence, pression, etc.) sur la gravure. Pour ce faire, nous avons simulé cette étape de gravure pour différentes conditions opératoires, afin de comprendre leurs effets sur les profils finaux des microlentilles.

Cette étape de gravure est simulée en utilisant un code hybride multi-échelle nommé HPEM (Hybrid Plasma Equipment Model) développé par Mark Kushner et son équipe à l'université de Michigan depuis les années 90. L'approche multi-échelle est nécessaire car les phénomènes modélisés évoluent sur des échelles

de longueur et de temps très différentes (de la picoseconde pour les variations du champ électromagnétique (EM) à la dizaine de secondes pour l'évolution du profil de gravure). Les trois modules utilisés sont le module plasma, le PCMCM (Plasma Chemistry Monte Carlo Module) et le MCFPM (Monte Carlo Feature Profile Module). Le module plasma permet entre autres de simuler l'évolution du champ électrique dans le réacteur, ainsi que les changements de densité, température et vitesse des espèces plasma en utilisant une modélisation hybride de type Fluide-EEDF (cf. partie 2.1 et chapitre 4). Le PCMCM utilise les résultats du module plasma et une simulation Monte Carlo pour calculer les fonctions de distribution en angles et en énergies des ions et des neutres impactant le substrat (IEADF et NEADF, cf. partie 2.2 et chapitre 5). Enfin, le MCFPM utilise les résultats des deux premiers modules, associés à un code Monte Carlo phénoménologique, pour modéliser les interactions plasma-matériau au niveau du substrat, et simuler l'évolution du profil de gravure au cours du temps (cf. partie 2.3 et chapitre 6). Ces profils, ainsi que les vitesses de gravure, l'épaisseur et la composition de la couche modifiée, sont comparés à des données expérimentales obtenues par différents diagnostics décrits dans le chapitre 3.

Notre étude s'est d'abord concentrée sur la simulation d'un cas de référence proche des conditions de gravure industrielles (pur CF<sub>4</sub>, 250 sccm, p=30 mTorr, LF=13,56 MHz, P<sub>LF</sub>=500 W, HF=40,68 MHz, P<sub>HF</sub>=1000 W). La principale différence entre les conditions de cette étude et le procédé réel de gravure chez STMicroelectronics est l'absence de tension DC appliquée sur l'électrode placée en haut de la chambre (en plus de l'alimentation RF double-fréquence appliquée sur l'électrode inférieure). L'ajout de cette tension DC modifie probablement de manière significative la composition du plasma et donc la gravure. Elle n'est cependant pas utilisée pour obtenir les profils expérimentaux étudiés dans cette thèse et n'est pas modélisée dans le module plasma. Nous discuterons plus en détail de l'impact de ce paramètre dans les perspectives de cette étude (partie 7.2).

L'étude de ce cas de référence a permis de déterminer les valeurs caractéristiques des paramètres de sortie de notre simulation. En particulier, en utilisant le module plasma (cf. partie 4.3), nous avons pu déterminer les compositions ionique et radicalaire au centre du réacteur dans ces conditions. La densité d'ions positifs  $n_i^+$  est d'environ  $7.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  et l'ion majoritaire est CF<sub>3</sub><sup>+</sup> (~ 95 % de  $n_i^+$ ). Pour les ions négatifs, la densité de F<sup>-</sup> est très supérieure à la densité de CF<sub>3</sub><sup>-</sup> et sa valeur est de  $3.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . La densité électronique à une valeur de  $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ce qui donne une électronégativité de 0.97. La composition du plasma en termes d'espèces chargées et les valeurs de densité associées sont en bon accord avec la littérature. La composition radicalaire concorde aussi avec les observations d'autres équipes : le radical principal dans notre plasma est F, suivi de CF, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub> et F<sub>2</sub>. La seule différence majeure avec la littérature est notre densité de CF, qui est supérieure aux densités de CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub>. Cette différence s'explique par notre choix de ne pas inclure de réactions de recombinaison sur les surfaces de notre chambre de gravure, car ces dernières sont chauffées à plus de 100 °C dans le réacteur industriel étudié. Nous avons cependant montré que l'ajout d'une réaction de recombinaison des radicaux F en molécules F<sub>2</sub> aux surfaces diminue la densité de CF de manière significative, et donne des compositions radicalaires proches de celles trouvées dans la littérature où les densités de CF<sub>3</sub> et de CF<sub>2</sub> sont supérieures à celle de CF. Dans nos conditions de référence, les simulations prédisent une température électronique au centre du plasma de 4.4 eV tandis que la température du gaz est de 450 K à cause du chauffage des parois du réacteur. Enfin, on trouve un potentiel plasma de 75 V et un potentiel d'auto-polarisation de -378 V, ce qui devrait correspondre à une énergie ionique d'environ 450 eV.

Cette dernière affirmation a été vérifiée dans la partie 5.4 lors de la simulation des fonctions de distribution en énergie et en angle des ions (IEADF) et des neutres (NEADF) par le second module PCMCM. En effet, nous avons montré que l'énergie moyenne des ions dans notre cas de référence est de 447 eV et que ces ions ont une incidence normale sur le substrat car ils sont accélérés directionnellement par la gaine plasma. Le flux d'ions majoritaire sur le substrat est celui de CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, en accord avec la composition ionique du plasma. Les espèces neutres en revanche arrivent sur le substrat avec une énergie thermique faible d'environ 300 K et une distribution angulaire isotrope car ils ne sont pas affectés par la gaine. Le radical majoritaire impactant le substrat est F, suivi de CF et CF<sub>3</sub>.

Nous avons ensuite utilisé le troisième module MCFPM dans le chapitre 6 pour simuler la gravure d'une microlentille en résine dans nos conditions de référence. La difficulté principale et l'un des éléments novateurs de cette thèse a été le développement d'un set de réactions de surface permettant de modéliser la gravure d'une résine organique par un plasma de  $CF_4$ . La méthode, les choix et justifications relatifs à la création de ce set réactionnel sont détaillés dans le chapitre 6. Pour développer notre premier set, nous nous sommes basés sur ce qui était connu de la gravure de résines organique en plasma fluorocarboné dans la littérature; puis le set a été optimisé en comparant les résultats des simulations à des données expérimentales (vitesses de gravure, mesures de composition chimique, profils de microlentilles gravées) obtenues chez STMicroelectronics. Le set final obtenu a permis de simuler la gravure de substrats de résine (avec ou sans motifs) de manière satisfaisante pour la plupart des conditions étudiées, même s'il s'agit d'un set simplifié. Nous reviendrons sur les limites du set réactionnel développé et sur les solutions envisageables pour l'améliorer dans nos perspectives (partie 7.2). Dans cette étude, les paramètres de gravure simulés que nous avons systématiquement comparés à des mesures expérimentales sont la vitesse de gravure (mesures ellipsométriques), l'épaisseur et la composition de la couche surfacique modifiée (mesures TOF-SIMS), ainsi que les profils de gravure finaux dans le cas des microlentilles (coupe MEB). Pour notre cas de référence, les paramètres contrôlant la vitesse de gravure dans notre set de réactions de surface ont été fixés de manière à ce que la vitesse simulée soit égale à la vitesse expérimentale de  $0.192 \pm 0.012 \mu\text{m}/\text{min}$ . L'épaisseur de la couche modifiée simulée est de 14 nm, en très bon accord avec la valeur expérimentale estimée par TOF-SIMS à 15 nm. Cette couche est composée principalement de résine fluorée, avec peu de polymère en surface. Enfin, la forme finale du profil de gravure simulé concorde avec la coupe MEB du profil de gravure expérimental. Cette étude a montré que le modèle développé à l'aide d'HPFM, couplé à notre nouveau set de réactions de surfaces, donnait des résultats satisfaisants pour nos conditions de référence.

Par la suite, nous avons fait varier les conditions opératoires (pression, puissances RF basse et haute fréquence) pour voir leur impact sur le plasma et la gravure.

Le premier paramètre étudié est la puissance RF haute fréquence  $P_{HF}$ , que nous avons fait varier de 100 W à 1500 W. Nos simulations ont montré que l'augmentation de  $P_{HF}$  entraîne une forte élévation de la densité ionique dans le plasma, qui mène à une augmentation importante du flux d'ions impactant le substrat, comme attendu dans un réacteur CCP double fréquence (cf. section 4.4.2 et 5.5.2). En revanche, elle entraîne aussi une légère élévation du potentiel d'auto-polarisation, qui se traduit par une faible augmentation de l'énergie moyenne des ions. Ceci montre un léger couplage entre les effets de nos deux fréquences, qui est indésirable mais pas inattendu vu la proximité des deux fréquences utilisées (13.56 MHz et 40.68 MHz). En effet, ces fréquences ne sont séparées que par un facteur 3, contrairement à la plupart des réacteurs DF-CCP où le rapport entre les fréquences est plutôt proche de 10. Cette proximité entraîne des couplages, mais a l'avantage de créer des fonctions de distribution en énergies ioniques moins larges en énergie. Ceci permet d'avoir une énergie moyenne des ions mieux définie, ce qui est intéressant dans un milieu industriel où l'on veut contrôler précisément cette énergie. Cette étude a aussi montré que l'épaisseur de la gaine diminue lorsque  $P_{HF}$  augmente à cause de l'augmentation de la densité ionique, conformément à la théorie. Les compositions ionique et radicalaire du plasma, ainsi que les températures ne sont pas affectées de manière significative par  $P_{HF}$ . Au niveau du substrat, l'augmentation du flux d'ions avec  $P_{HF}$  mène à une forte élévation de la vitesse de gravure, tandis que l'épaisseur de la couche modifiée reste quasi-constante (cf. section 6.4.1). Une bonne corrélation entre simulation et expérience pour ces deux paramètres est observée pour  $P_{HF} \in \{500, 1000, 1500\}$  W sur substrats « pleine plaque ».  $P_{HF}$  ne change pas significativement la composition de la couche modifiée. Enfin, la comparaison des profils de gravure simulés et expérimentaux pour ces puissances montre un bon accord entre simulation et expérience. Une légère diminution de la hauteur des microlentilles à haut  $P_{HF}$ , observée expérimentalement, n'est cependant pas reflétée dans les simulations. En conclusion, l'augmentation de la puissance haute fréquence entraîne une forte élévation de la densité ionique et une légère augmentation du potentiel d'auto-polarisation, ce qui mène à l'augmentation du flux et de l'énergie des ions, entraînant l'élévation de la vitesse de gravure. La forme finale des profils de gravure n'est pas fortement impactée par la puissance haute fréquence.

Nous avons ensuite fait varier la puissance basse fréquence  $P_{LF}$  entre 100 W et 900 W. Nos simulations ont montré que ces variations entraînent une forte élévation du potentiel d'auto-polarisation, qui mène à une augmentation importante de l'énergie moyenne des ions, conformément aux attentes dans un réacteur CCP double fréquence (cf. section [4.4.1](#) et [5.5.1](#)). Nous observons aussi une faible élévation de la densité ionique et donc du flux d'ions lorsque  $P_{LF}$  augmente, ce qui confirme un léger couplage entre les effets de nos deux fréquences. L'élévation de la puissance basse fréquence entraîne une augmentation de la taille de la gaine, comme attendu théoriquement. La puissance basse fréquence n'a pas d'influence notable sur les composition ionique et radicalaire ou sur les températures. Au niveau du substrat, la forte élévation de l'énergie moyenne des ions entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche modifiée, tandis que l'augmentation du flux d'ions mène à une élévation de la vitesse de gravure (cf. section [6.4.2](#)). Les tendances simulées et expérimentales pour ces deux paramètres sur substrats « pleine plaque » concordent pour  $P_{LF} \in \{100, 500, 900\}$  W. La composition de la couche modifiée n'est pas changée de manière significative par  $P_{LF}$ . Concernant les profils de gravure des microlentilles, on observe expérimentalement une augmentation de la largeur de la microlentille lorsque  $P_{LF}$  augmente, qui n'est pas capturée dans les simulations où la largeur reste quasi-constante. De plus, des falaises apparaissent sur les flancs de la microlentille expérimentale pour  $P_{LF} = 100$  W, mais ces falaises ne sont pas observées sur le profil simulé. Les effets de la puissance basse fréquence sur la hauteur des microlentilles, qui diminue lorsque  $P_{LF}$  augmente, sont en revanche bien capturés par la simulation. Les différences observées entre les profils simulés et expérimentaux sont probablement dues aux limitations et à la relative simplicité de notre set de réactions de surface, que nous discuterons dans nos perspectives (partie [7.2](#)). Pour conclure, l'élévation de la puissance basse fréquence entraîne une forte augmentation du potentiel d'auto-polarisation et donc de l'énergie des ions, menant à l'augmentation de l'épaisseur de la couche modifiée par la gravure. L'apparition de falaises à faible  $P_{LF}$  et l'augmentation de la largeur de la microlentille lorsque  $P_{LF}$  augmente, observées expérimentalement, ne sont pas reproduites par la simulation qui ne capture que les variations de hauteur.

Le dernier paramètre étudié est la pression dans le réacteur, qui varie dans nos simulations entre 30 mTorr et 200 mTorr. Ce paramètre modifie la structure du plasma : les profils des espèces chargées passent d'une forme concave, avec un maximum au centre du réacteur, à une forme convexe, avec deux maxima au niveau des gaines (cf. section [4.4.3](#)). Ce changement de structure est dû à l'augmentation de la fréquence de collisions électrons-neutre à haute pression. Ceci entraîne une diminution du libre parcours moyen électronique, et donc une réduction de la largeur de relaxation de l'énergie des électrons. Ces derniers déposent l'énergie gagnée par chauffage ohmique proche des gaines à haute pression, augmentant localement les fonctions sources des espèces chargées au niveau des gaines. Cette localisation du dépôt d'énergie, associée à la diminution des mobilités des espèces chargées, explique le passage d'un profil concave à convexe lorsque la pression augmente. Ce changement de structure s'accompagne par une augmentation de l'électronégativité du plasma. La composition ionique n'est pas modifiée de manière significative par la pression. En revanche, la composition radicalaire du plasma est modifiée par l'augmentation des densités de F et  $F_2$ , et par la diminution des densités des espèces de type  $CF_x$ . La densité ionique augmente légèrement avec la pression tandis que le flux d'ions reste quasi-constant entre 30 et 200 mTorr. Le potentiel d'auto-polarisation  $V_{bias}$ , et donc l'énergie des ions, ne sont pas affectés de manière significative par la pression en dessous de 100 mTorr. Au-delà de cette pression,  $V_{bias}$  décroît ce qui entraîne une diminution de l'énergie ionique et un pic apparaît à basse énergie dans l'IEDF à cause des réactions d'échange de charges ayant lieu dans la gaine. Une population d'ions à basse énergie est donc présente pour des pressions supérieures à 100 mTorr. Au niveau du substrat, le flux d'ions étant constant pour les pressions étudiées, la vitesse de gravure reste constante quelle que soit la pression, en accord avec les données expérimentales (cf. section [6.4.3](#)). En revanche, les simulations ne prévoient qu'une légère diminution de l'épaisseur de la couche modifiée sur substrats « pleine plaque », alors que les données expérimentales montrent que cette épaisseur diminue fortement avec la pression. Cette différence entre simulation et expérience pourrait s'expliquer par une surestimation de l'énergie des ions à haute pression, causée par une sous-estimation de l'impact des réactions d'échange de charges. Néanmoins, des mesures directes de l'IEDF sur le substrat pour différentes pressions seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse. La composition de la couche modifiée n'est pas fortement impactée par la pression. Les profils des microlentilles gravées expérimentalement montrent une diminution de la largeur de la microlentille et l'apparition de falaises pour des pressions supérieures à 60 mTorr. Ces observations ne sont pas reflétées

dans les simulations, pour lesquelles la largeur de la microlentille reste constante et les falaises n'apparaissent pas. Les conditions de formation de ces falaises (à bas  $P_{LF}$  ou haute pression) semblent correspondre à des conditions de gravure plus chimiques. En effet, à bas  $P_{LF}$ , l'énergie et le flux des ions sont plus faibles par rapport au cas de référence, mais le flux de F reste constant, tandis qu'à haute pression, le flux des ions reste constant mais leur énergie diminue et le flux de F augmente. Ces conditions favorisent donc une gravure plus chimique par le radical F, plutôt qu'une gravure physique par les ions. Pour conclure, la pression change la structure du plasma, entraînant un changement de la composition radicalaire, tandis que les paramètres ioniques (composition, flux et énergies) restent quasi-constants pour les pressions étudiées dans cette étude. Cette modification de la composition radicalaire crée des conditions favorisant une gravure plus chimique, et entraîne l'apparition de falaises sur les flancs des lentilles expérimentales qui ne sont pas capturées dans les simulations.

En conclusion, cette étude a permis de mieux comprendre les mécanismes de transfert impliqués dans la gravure des microlentilles en résine dans les plasmas  $CF_4$ . Dans la majorité des conditions explorées, le modèle multi-échelle développé (modélisation du plasma couplée à la simulation de profils de gravure) a permis d'expliquer comment les conditions opératoires (puissances RF, pression, etc.) influent sur la gravure, en explicitant les liens de cause à effet entre les paramètres plasmas (densité, flux, énergie des espèces, etc.) et les caractéristiques des substrats gravés (vitesse de gravure, composition des couches modifiées, forme finale des profils, etc.). Néanmoins, dans certaines conditions (ex : à bas  $P_{LF}$  ou à haute pression), des différences sont toujours observées entre les profils de gravure de microlentilles expérimentaux et simulés. De plus, notre étude n'inclut pas de tension DC supplémentaire appliquée sur l'électrode supérieure du réacteur, qui est pourtant un paramètre clé pour la fermeture de l'écart entre les microlentilles dans la plupart des conditions opératoires. Ces deux points constituent les principales perspectives d'amélioration de nos simulations, que nous allons maintenant discuter plus en détail.

## 7.2 Perspectives

### 7.2.1 Amélioration du set de réactions de surface/gravure

Bien que notre set de réactions de surface permette d'obtenir des profils de gravure simulés ayant une forme proche des profils expérimentaux pour la plupart des conditions testées, des différences importantes sont encore observées pour des pressions élevées ou des puissances RF faibles. Ces différences peuvent probablement s'expliquer par les limites du set réactionnel développé durant cette thèse.

Une première limite de notre set de réactions de surface est sa relative simplicité, et notamment son manque de détails concernant les matériaux solides considérés. En effet, notre set ne contient que trois espèces solides (Résine, ResFx et Polymère), un nombre faible comparé aux quinze espèces définies par exemple dans le set de réactions entre un plasma de  $C_4F_8$  et un substrat de  $SiO_2$  ( $SiO_2$ ,  $SiO_2CF$ ,  $SiO_2C_3F_5$ ,  $SiF$ ,  $SiF_2$ , etc.). Cette limite est en partie volontaire : en effet, nous voulions créer un premier set réactionnel simple, pouvant être utilisé comme base pour des sets plus complexes et plus spécialisés. Or, les résines organiques étant des matériaux plus complexes et plus divers que le Si ou le  $SiO_2$ , un set spécifique pour nos résines, prenant en compte leur composition détaillée, serait d'une utilité limitée pour des simulations faites avec une autre résine de structure et composition différentes. Au-delà de ces considérations, il aurait été dans tous les cas très difficiles de développer un set de réactions très spécifique pour notre procédé, car nous n'avons pas accès à la composition des résines expérimentales utilisées après réticulation et fluage. En effet, ces deux étapes de chauffages changent fondamentalement les structures et compositions initiales des résines, en particulier en provoquant un dégazage important de H et de O. Une étude poussée de cette composition après chauffage pour les deux résines étudiées serait donc nécessaire, ce qui n'est pas permis par le fournisseur de résine, qui interdit à ses clients tout déprocessing de ses produits.

La deuxième limite est que, de par la construction de notre set de réactions de surface, les produits de gravure ne sont pas suivis dans la simulation après avoir quitté la surface. Nous ignorons donc complètement

leur éventuel impact sur la gravure (re-dépôt, gravure additionnelle, etc.) dans le procédé. Cette limite s'explique par le manque de données disponibles dans la littérature concernant les produits formés lors de la gravure d'une résine dans un plasma fluorocarboné, et par l'impossibilité de faire ces mesures nous-mêmes dans le réacteur industriel étudié. Connaître les produits de gravure atomiques et moléculaires principaux repartant de la surface d'une résine organique lors de sa gravure par un plasma fluorocarboné permettrait d'optimiser le set réactionnel développé dans cette thèse. Sans ces produits de gravure, il nous est notamment impossible de modéliser les phénomènes de redépôt d'espèces gravées qui joue certainement un rôle important dans la fermeture de l'écart inter-microlentille. En particulier, le redépôt est un des processus qui pourrait expliquer l'élargissement des microlentilles observé pour des puissances basse fréquence élevées. Ce mécanisme a en effet déjà été observé dans des plasmas fluorocarbonés lors de la gravure de contacts, comme on peut le voir sur la figure 7.1. Le redépôt est visible sur cette coupe MEB d'un contact après gravure partielle, et se présente sous la forme d'une couche de polymères (de même contraste que la résine) déposée à la fois sur les flancs des couches de SiN et de SiO<sub>2</sub> ainsi que sur la résine, ce qui fait que l'on passe d'un profil en tonneau à un profil incliné au niveau du masque et à une réduction du dimensionnel au niveau des couches diélectriques.

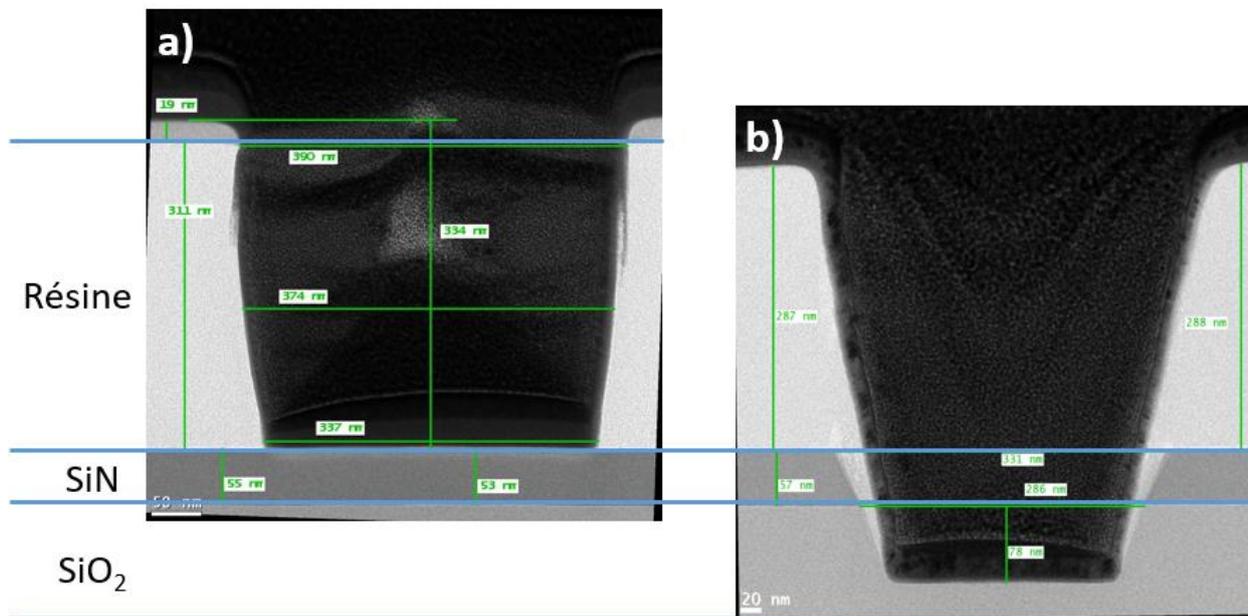


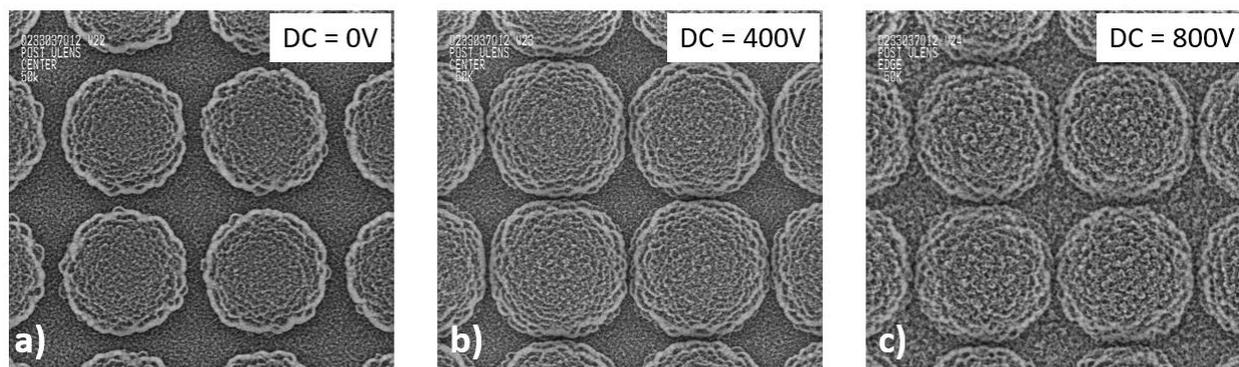
Figure 7.1 – Coupe MEB d'un contact gravé dans un plasma basse pression avec une puissance haute fréquence élevée mesuré a) avant et b) après gravure en chimie CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>.

Enfin, les probabilités relatives à chaque réaction présente dans le set doivent être déterminées par l'utilisateur en se basant sur la littérature ou son expérience. L'optimisation de ces probabilités de réaction prend donc beaucoup de temps et d'efforts, pour des gains parfois marginaux sur l'accord simulation – expérience. Une nouvelle approche utilisant des procédés d'apprentissage automatique est actuellement développée par l'équipe développant HPEM à l'université de Michigan, afin d'automatiser l'optimisation d'un set de réactions de surface donné (Krüger 2023). Cette approche pourrait permettre de réduire le temps nécessaire à la production d'un set réactionnel robuste, capable de prédire des profils de gravure simulés proches des profils expérimentaux fournis par l'utilisateur.

## 7.2.2 Ajout de la tension DC

Dans le cas du procédé de gravure que nous avons simulé, un paramètre important pour atteindre les objectifs industriels de la gravure a été omis dans notre étude. En effet, nous avons expliqué dans la section 1.3.1 que le but de cette gravure est de fermer l'écart entre les microlentilles afin de limiter les zones optiquement mortes du capteur d'image CMOS. Or, la fermeture de ce gap semble être fortement liée à la valeur de la tension DC appliquée sur l'électrode supérieure du réacteur étudié (en plus de l'alimentation RF

double-fréquence appliquée sur l'électrode inférieure). En effet, des caractérisations de profils de gravure expérimentaux effectuées au MEB durant cette thèse montre que l'augmentation de la tension DC entraîne une meilleure fermeture de l'écart entre les microlentilles (cf. figure 7.2) pour nos conditions de référence.



**Figure 7.2** - Vue de dessus des profils de microlentilles gravées expérimentalement observés au MEB pour différentes tensions DC de a) 0 V, b) 400 V et c) 800 V. ( $CF_4$ , 250 sccm,  $p=30$  mTorr,  $P_{LF}=500$  W,  $P_{HF}=1000$  W)

Cette fermeture de l'écart inter-microlentille lors de l'ajout d'une tension DC pourrait s'expliquer par une augmentation de la polymérisation. En effet, l'électrode placée en haut du réacteur est une électrode en silicium. L'ajout de la tension DC provoque un bombardement de cette électrode par les ions du plasma et donc la libération de Si dans le plasma. Or, nous avons vu dans la section 1.3.3 que l'ajout de Si dans un plasma fluorocarboné peut changer fondamentalement la composition du plasma. Il passe en effet de conditions riches en fluor à des conditions pauvres en fluor, car le Si recombine avec le F présent dans le plasma pour former des espèces de types  $SiF_x$  ( $x \in \{1,2,3,4\}$ ). La diminution de la densité de F facilite alors la recombinaison en volume, ce qui crée des espèces intermédiaires de type  $C_2F_y$ . Ces dernières recombinent ensuite avec le  $CF_2$  du plasma pour créer des espèces lourdes de type  $C_2F_y-(CF_2)_n$  qui se déposent en créant une couche de polymère  $C_xF_y$ . L'augmentation de la polymérisation et donc la fermeture de l'écart inter-microlentille plus efficace pour de fortes tensions DC pourrait être expliquée par cette modification de la composition du plasma, en particulier par l'apparition de ces oligomères  $C_2F_y-(CF_2)_n$ .

Pour observer la fermeture de l'écart inter-microlentille dans nos simulations pour nos conditions de référence, il faudrait sans doute prendre en compte les effets décrits ci-dessus. La première étape serait d'utiliser un sous-module supplémentaire simulant la pulvérisation, présent dans HPEM, pour ajouter du Si dans le plasma. Néanmoins, ce module requiert la connaissance du taux de pulvérisation de Si par les ions du plasma en fonction de leur énergie, taux dont la valeur nous est inconnue. Il faudrait ensuite modifier profondément le set de réactions collisionnelles utilisé par le module plasma. En effet, le set employé dans cette étude n'inclut pas de réactions entre le Si et les autres espèces plasma. Il n'inclut pas non plus de réactions permettant de créer les espèces intermédiaires  $C_2F_y$ , puis les oligomères  $C_2F_y-(CF_2)_n$ , ou de réactions décrivant les interactions de ces nouvelles espèces entre elles, et avec les espèces déjà présentes dans la simulation. À notre connaissance, un set de réactions en phase gazeuse incluant toutes ces réactions n'existe pas : il faudrait donc le créer et optimiser les probabilités des différentes réactions en comparant les résultats de simulation plasma avec des mesures expérimentales pour différentes conditions opératoires. Enfin, une fois le plasma correctement modélisé avec l'ajout de cette tension DC, il faudrait ensuite reprendre et modifier fortement notre set de réactions de surface pour y inclure la polymérisation due aux oligomères et aux espèces intermédiaires, en optimisant encore une fois les probabilités associées à chaque réaction. La simulation d'un procédé de gravure avec une tension DC supplémentaire est donc extrêmement complexe. Néanmoins, les avancées dans l'optimisation des set de réactions (en phase gazeuse pour le plasma, ou de surface pour la gravure) avec des algorithmes d'apprentissage automatique pourraient un jour permettre la simulation de procédés d'une telle complexité en un temps raisonnable.

# Bibliographie

- Abdollahi-Alibeik, Shahram, James P. McVittie, Krishna C. Saraswat, Valeriy Sukharev, et Philippe Schoenborn. 1999. « Analytical modeling of silicon etch process in high density plasma ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 17 (5): 2485-91. <https://doi.org/10.1116/1.581986>.
- Alexandre, Clémence, Pierre Millet, et Caroline Mocquot. 2023. « Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) ». *L'Information Dentaire*. 6 novembre 2023. <https://www.information-dentaire.fr/formations/le-microscope-lectronique-balayage-meb/>.
- Alfvén, H. 1942. « Existence of Electromagnetic-Hydrodynamic Waves ». *Nature* 150 (3805): 405-6. <https://doi.org/10.1038/150405d0>.
- Barklund, A. M., et H.-O. Blom. 1992. « Influence of Polymer Formation on the Angular Dependence of Reactive Ion Beam Etching ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 10 (4): 1212-16. <https://doi.org/10.1116/1.578229>.
- Benoit-Cattin, Pierre, et Louis-Christian Bernard. 1968. « Anomalies of the Energy of Positive Ions Extracted from High-Frequency Ion Sources. A Theoretical Study ». *Journal of Applied Physics* 39 (12): 5723-26. <https://doi.org/10.1063/1.1656039>.
- Boltzmann, Ludwig. 1872. « Weitere Studien Über Das Wärmegleichgewicht Unter Gasmolekülen ». *Sitzungsberichte Akad. Wiss.* 66: 275-370. [https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1142/9781848161337\\_0015](https://doi-org.sid2nomade-1.grenet.fr/10.1142/9781848161337_0015).
- Bonham, Russell A. Bonham Russell A. 1994. « Electron Impact Cross Section Data for Carbon Tetrafluoride ». *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (7S): 4157. <https://doi.org/10.1143/JJAP.33.4157>.
- Booth, J. P., G. Cunge, P. Chabert, et N. Sadeghi. 1999. « CF<sub>x</sub> Radical Production and Loss in a CF<sub>4</sub> Reactive Ion Etching Plasma: Fluorine Rich Conditions ». *Journal of Applied Physics* 85 (6): 3097-3107. <https://doi.org/10.1063/1.369649>.
- Booth, Jean-Paul. 1999. « Optical and Electrical Diagnostics of Fluorocarbon Plasma Etching Processes ». *Plasma Sources Science and Technology* 8 (2): 249-57. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/8/2/005>.
- Booth, Jean-Paul, Cormac S. Corr, Garrett A. Curley, Jacques Jolly, Jean Guillon, et Tomas Földes. 2006. « Fluorine Negative Ion Density Measurement in a Dual Frequency Capacitive Plasma Etch Reactor by Cavity Ring-down Spectroscopy ». *Applied Physics Letters* 88 (15): 151502. <https://doi.org/10.1063/1.2194823>.
- Boyle, P C, A R Ellingboe, et M M Turner. 2004. « Electrostatic Modelling of Dual Frequency Rf Plasma Discharges ». *Plasma Sources Science and Technology* 13 (3): 493-503. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/13/3/016>.
- Bretagne, J., J. Godart, et V. Puech. 1982. « Low-Energy Electron Distribution in an Electron-Beam-Generated Argon Plasma ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 15 (11): 2205. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/15/11/014>.
- Cai, Shuxiang, Yalin Sun, Honghui Chu, Wenguang Yang, Haibo Yu, et Lianqing Liu. 2021. « Microlenses Arrays: Fabrication, Materials, and Applications ». *Microscopy Research and Technique* 84 (11): 2784-2806. <https://doi.org/10.1002/jemt.23818>.
- Chabert, Pascal, et Nicholas Braithwaite. 2011. *Physics of Radio-Frequency Plasmas*. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511974342>.
- Chen, Zhaoyu, Jingwen Xu, Hongyu Wang, Hao Wu, Wei Jiang, et Ya Zhang. 2023. « Influence of External Circuitry on CF<sub>4</sub> Breakdown Process in Capacitively Coupled Plasma ». *Journal of Vacuum Science & Technology B* 41 (5): 053203. <https://doi.org/10.1116/5.0161552>.

- Chen, Zhiying, Vincent M. Donnelly, Demetre J. Economou, Lee Chen, Merritt Funk, et Radha Sundararajan. 2009. « Measurement of Electron Temperatures and Electron Energy Distribution Functions in Dual Frequency Capacitively Coupled CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Plasmas Using Trace Rare Gases Optical Emission Spectroscopy ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 27 (5): 1159-65. <https://doi.org/10.1116/1.3179162>.
- Christophorou, L. G., et Don W. Bouldin. 1987. *Gaseous Dielectrics V: Proceedings of the Fifth International Symposium on Gaseous Dielectrics, Knoxville, Tennessee, U.S.A., May 3-7, 1987*. Pergamon Press. <https://shop.elsevier.com/books/gaseous-dielectrics/christophorou/978-0-08-034693-9>.
- Coburn, J. W., et Harold F. Winters. 1979a. « Plasma etching—A discussion of mechanisms ». *Journal of Vacuum Science and Technology* 16 (2): 391-403. <https://doi.org/10.1116/1.569958>.
- . 1979b. « Ion- and Electron-Assisted Gas-Surface Chemistry—An Important Effect in Plasma Etching ». *Journal of Applied Physics* 50 (5): 3189-96. <https://doi.org/10.1063/1.326355>.
- Cunge, G., et J. P. Booth. 1999. « CF<sub>2</sub> Production and Loss Mechanisms in Fluorocarbon Discharges: Fluorine-Poor Conditions and Polymerization ». *Journal of Applied Physics* 85 (8): 3952-59. <https://doi.org/10.1063/1.370296>.
- Delfino, M., D. K. Sadana, A. E. Morgan, et P. K. Chu. 1986. « A Study of Atomic and Molecular Arsenic Ion-Implanted Silicon ». *Journal of The Electrochemical Society* 133 (9): 1900. <https://doi.org/10.1149/1.2109044>.
- Despiau-Pujo, Emilie. 2014. « Plasmas radio-fréquence basse pression : Des sources aux procédés ». Présentation présenté à Journées du réseau Plasmas Froids, La Rochelle, France.
- Economou, Demetre J. 2017. « Hybrid Simulation of Low Temperature Plasmas: A Brief Tutorial ». *Plasma Processes and Polymers* 14 (1-2): 1600152. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600152>.
- Ellis, H. W., R. Y. Pai, E. W. McDaniel, E. A. Mason, et L. A. Viehland. 1976. « Transport properties of gaseous ions over a wide energy range ». *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 17 (3): 177-210. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(76\)90001-2](https://doi.org/10.1016/0092-640X(76)90001-2).
- Font, G. I., W. L. Morgan, et G. Mennenga. 2002. « Cross-Section Set and Chemistry Model for the Simulation of c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> Plasma Discharges ». *Journal of Applied Physics* 91 (6): 3530-38. <https://doi.org/10.1063/1.1448894>.
- Franklin, R. N. 2002. « Electronegative Plasmas—Why Are They so Different? » *Plasma Sources Science and Technology* 11 (3A): A31. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/11/3A/304>.
- Hamamoto, Nariaki, Sei Umisedo, Tsutomu Nagayama, Masayasu Tanjyo, Shigeki Sakai, Nobuo Nagai, Takayuki Aoyama, et Yasuo Nara. 2005. « Decaborane Implantation with the Medium Current Implanter ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 237 (1-2): 443-48. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.05.023>.
- Harrison, Robert L. 2010. « Introduction To Monte Carlo Simulation ». *AIP conference proceedings* 1204 (janvier): 17-21. <https://doi.org/10.1063/1.3295638>.
- Hayashi, M., et T. Nimura. 1983. « Calculation of electron swarm parameters in fluorine ». *Journal of Applied Physics* 54 (9): 4879-82. <https://doi.org/10.1063/1.332797>.
- Hebner, Gregory A, Edward V Barnat, Paul A Miller, Alex M Paterson, et John P Holland. 2006. « Frequency Dependent Plasma Characteristics in a Capacitively Coupled 300 Mm Wafer Plasma Processing Chamber ». *Plasma Sources Science and Technology* 15 (4): 879-88. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/15/4/035>.
- Ho, Pauline, Justine E. Johannes, Richard J. Buss, et Ellen Meeks. 2001. « Modeling the plasma chemistry of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and CHF<sub>3</sub> etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19 (5): 2344-67. <https://doi.org/10.1116/1.1387048>.

- Hoekstra, Robert John. 1998. « A MODEL OF ENERGY AND ANGULAR DISTRIBUTIONS OF FLUXES TO THE SUBSTRATE AND RESULTING SURFACE TOPOLOGY FOR PLASMA ETCHING SYSTEMS ». [https://cpcseg.eecs.umich.edu/pub/theses/hoekstra\\_thesis.pdf](https://cpcseg.eecs.umich.edu/pub/theses/hoekstra_thesis.pdf).
- Huang, Jingyong, Cheng-Long Zhang, et Qiu-Hua Han. 2014. « Contact Etch Schemes at Advanced Logic Technology Nodes ». *ECS Transactions* 60 (1): 145-50. <https://doi.org/10.1149/06001.0145ecst>.
- Huang, Pin-Chieh, Cheng-Han Ting, Kuo-Fang Huang, Tz-Shiuan Tzeng, Tz-Shiuan Lin, et Shih-Ping Lee. 2018. « A Microlens Reactive Ion Etching Process Study on CMOS Image Sensor - Wen-Hao Lo ». In *2018 e-Manufacturing & Design Collaboration Symposium (eMDC)*, 1-3. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8514223>.
- IRDS. 2016. « IRDS™ 2016 Edition White Papers - IEEE IRDS™ ». 2016. <https://irds.ieee.org/editions/2016>.
- Janes, Joachim, et Wolfgang Pilz. 1993. « Effect of Ion Angular Distributions on Microloading in Oxygen Reactive-ion Etching of Submicrometer Polymer Trenches ». *Journal of Applied Physics* 74 (1): 649-58. <https://doi.org/10.1063/1.355341>.
- Jin, Xiangliang, Xiaoping Fan, Zhibi Liu, Zhangqu Kuang, et Jun Yang. 2010. « Sensitivity and crosstalk study of the zero gap microlens used in 3.2 μm active pixel image sensors ». *Microelectronic Engineering* 87 (4): 631-34. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.08.028>.
- Jin, Xiangliang, Yu Liu, et Jun Yang. 2011. « Design, characterization and evaluation of high performance 2.8 μm pitch zero space microlens ». *Optics Communications* 284 (9): 2357-62. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.11.073>.
- Jin, Xiangliang, et Yicheng Zeng. 2010. « Design, Fabrication and Testing of Nanoscale Gap Microlens Array Applied in Image Sensor ». In *2010 International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation*, 1:1077-80. <https://doi.org/10.1109/ICMTMA.2010.501>.
- Jlm95jlm. 2022. *Français : Principe d'ellipsométrie*. Travail personnel. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SENTECH.JPG?uselang=fr>.
- Kawamura, E, V Vahedi, M A Lieberman, et C K Birdsall. 1999. « Ion Energy Distributions in Rf Sheaths; Review, Analysis and Simulation ». *Plasma Sources Science and Technology* 8 (3): R45-64. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/8/3/202>.
- Kazuki Denpoh, Kazuki Denpoh, et Kenichi Nanbu Kenichi Nanbu. 2000. « Self-Consistent Particle Simulation of Radio Frequency CF<sub>4</sub> Discharge: Effect of Gas Pressure ». *Japanese Journal of Applied Physics* 39 (5R): 2804. <https://doi.org/10.1143/JJAP.39.2804>.
- Kitajima, T., Y. Takeo, Z. Lj. Petrović, et T. Makabe. 2000. « Functional Separation of Biasing and Sustaining Voltages in Two-Frequency Capacitively Coupled Plasma ». *Applied Physics Letters* 77 (4): 489-91. <https://doi.org/10.1063/1.127020>.
- Kobayashi, Hidehiko, Itsuo Ishikawa Itsuo Ishikawa, et Shinji Suganomata Shinji Suganomata. 1994. « Electron Temperature in RF Discharge Plasma of CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Mixture ». *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (10R): 5979. <https://doi.org/10.1143/JJAP.33.5979>.
- Kota, Gowri P., J. W. Coburn, et David B. Graves. 1998. « The Recombination of Chlorine Atoms at Surfaces ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 16 (1): 270-77. <https://doi.org/10.1116/1.580982>.
- Krüger, Florian. 2023. « Optimization of Model Parameters in Simulations of High Aspect Ratio Plasma Etching ». Présenté à AVS 69, Portland, août 11. [https://avs69.avs.org/wp-content/uploads/2023/11/ProgramBook\\_Complete.pdf](https://avs69.avs.org/wp-content/uploads/2023/11/ProgramBook_Complete.pdf).
- Kushner, Mark J. 2009. « Hybrid Modelling of Low Temperature Plasmas for Fundamental Investigations and Equipment Design ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (19): 194013. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/19/194013>.

- Kuypers, A. D., et H. J. Hopman. 1990. « Measurement of Ion Energy Distributions at the Powered Rf Electrode in a Variable Magnetic Field ». *Journal of Applied Physics* 67 (3): 1229-40. <https://doi.org/10.1063/1.345721>.
- Lee, J K, O V Manuilenko, N Yu Babaeva, H C Kim, et J W Shon. 2005. « Ion Energy Distribution Control in Single and Dual Frequency Capacitive Plasma Sources ». *Plasma Sources Science and Technology* 14 (1): 89-97. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/1/012>.
- Leichner, Peter K., et Robin J. Ericson. 1974. « Time dependence of the vacuum-ultraviolet emissions in krypton excited by 250-KeV electrons ». *Physical Review A* 9 (1): 251-59. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.9.251>.
- Lieberman, Michael A., et Allan J. Lichtenberg. 2005. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Lieberman/Plasma 2e*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471724254>.
- Liu, Wenyao, Aimin Zhu, Xiaosong Li, Guoli Zhao, Wenqi Lu, Yong Xu, et Younian Wang. 2013. « Determination of Plasma Parameters in a Dual-Frequency Capacitively Coupled CF<sub>4</sub> Plasma Using Optical Emission Spectroscopy ». *Plasma Science and Technology* 15 (9): 885-90. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/15/9/10>.
- LV, Guillaume. 2020. « Le successeur du FinFET se précise de plus en plus : le GAA FET ». Le Comptoir du Hardware. 24 février 2020. <https://www.comptoir-hardware.com/actus/processeurs/41018-le-successeur-du-finfet-se-precise-de-plus-en-plus-le-gaa-fet.html>.
- Mantzaris, Nikolaos V., Andreas Boudouvis, et Evangelos Gogolides. 1995. « Radio-Frequency Plasmas in CF<sub>4</sub>: Self-Consistent Modeling of the Plasma Physics and Chemistry ». *Journal of Applied Physics* 77 (12): 6169-80. <https://doi.org/10.1063/1.359143>.
- Matsui, Miyako, Tetsuya Tatsumi, et Makoto Sekine. 2001. « Relationship of Etch Reaction and Reactive Species Flux in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/O<sub>2</sub> Plasma for SiO<sub>2</sub> Selective Etching over Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 19 (5): 2089-96. <https://doi.org/10.1116/1.1376709>.
- Mauer, J. L., J. S. Logan, L. B. Zielinski, et G. C. Schwartz. 1978. « Mechanism of silicon etching by a CF<sub>4</sub> plasma ». *Journal of Vacuum Science and Technology* 15 (5): 1734-38. <https://doi.org/10.1116/1.569836>.
- McFarland, Robert H., et John D. Kinney. 1965. « Absolute Cross Sections of Lithium and Other Alkali Metal Atoms for Ionization by Electrons ». *Physical Review* 137 (4A): A1058-61. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1058>.
- Moore, Gordon E. 1965. « Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from Electronics, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff. » *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter* 11 (3): 33-35. <https://doi.org/10.1109/N-SSC.2006.4785860>.
- Morris, Robert A., A. A. Viggiano, et John F. Paulson. 1993. « Reactions of C<sub>n</sub>F<sub>m</sub><sup>+</sup> Ions with Tetrafluoroethene and Other Perfluorocarbons ». *The Journal of Physical Chemistry* 97 (23): 6208-11. <https://doi.org/10.1021/j100125a020>.
- Morris, Robert A., A. A. Viggiano, Jane M. Van Doren, et John F. Paulson. 1992. « Chemistry of C<sub>n</sub>F<sub>m</sub><sup>+</sup> (n = 1-3) Ions with Halocarbons ». *The Journal of Physical Chemistry* 96 (6): 2597-2603. <https://doi.org/10.1021/j100185a038>.
- Nam, Hyun hee, Jeong Lyeol Park, Jea Sung Choi, et Jeong Gun Lee. 2007. « The optimization of zero-spaced microlenses for 2.2um pixel CMOS image sensor ». In *Optical Microlithography XX*, 6520:1114-25. SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.711985>.
- Oehrlein, G. S., Y. Zhang, D. Vender, et O. Joubert. 1994. « Fluorocarbon High-Density Plasmas. II. Silicon Dioxide and Silicon Etching Using CF<sub>4</sub> and CHF<sub>3</sub> ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 12 (2): 333-44. <https://doi.org/10.1116/1.578877>.

- Orkin, V.L., et A.M. Chaikin. 1982. *Kinetics and Catalysis*. Vol. 23. p438 [p529 in original russian version] Consultants Bureau.
- Perret, A., P. Chabert, J. Jolly, et J.-P. Booth. 2005. « Ion Energy Uniformity in High-Frequency Capacitive Discharges ». *Applied Physics Letters* 86 (2): 021501. <https://doi.org/10.1063/1.1848183>.
- Plumb, I. C., et K. R. Ryan. 1986. « A Model of the Chemical Processes Occurring in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Discharges Used in Plasma Etching ». *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 6 (3): 205-30. <https://doi.org/10.1007/BF00575129>.
- Proshina, O V, T V Rakhimova, A I Zotovich, D V Lopaev, S M Zyryanov, et A T Rakhimov. 2017. « Multifold Study of Volume Plasma Chemistry in Ar/CF<sub>4</sub> and Ar/CHF<sub>3</sub> CCP Discharges ». *Plasma Sources Science and Technology* 26 (7): 075005. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa72c9>.
- Rapp, Donald, et Paula Englander-Golden. 1965. « Total Cross Sections for Ionization and Attachment in Gases by Electron Impact. I. Positive Ionization ». *The Journal of Chemical Physics* 43 (5): 1464-79. <https://doi.org/10.1063/1.1696957>.
- Ristoiu, Delia, Francois Leverd, Etienne Mortini, et Jean-Luc Huguenin. 2020. « A DOE Study of Plasma Etched Microlens Shape for CMOS Image Sensors ». In *Advances in Patterning Materials and Processes XXXVII*, édité par Roel Gronheid et Daniel P. Sanders, 22. San Jose, United States: SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.2551857>.
- Rogerb, et DigitalDasein. 2023. « Field-Effect Transistor ». Wikipedia. 19 juin 2023. [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Field-effect\\_transistor&oldid=1160904682](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Field-effect_transistor&oldid=1160904682).
- Roser, Max. 2023. « What is Moore's Law? » Our World in Data. 28 mars 2023. <https://ourworldindata.org/moores-law>.
- Ryan, K. R., et I. C. Plumb. 1986. « A Model for the Etching of Si in CF<sub>4</sub> Plasmas: Comparison with Experimental Measurements ». *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 6 (3): 231-46. <https://doi.org/10.1007/BF00575130>.
- Saikia, P, H Bhuyan, M Escalona, M Favre, E Wyndham, J Maze, et J Schulze. 2018. « Study of Dual Radio Frequency Capacitively Coupled Plasma: An Analytical Treatment Matched to an Experiment ». *Plasma Sources Science and Technology* 27 (1): 015014. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaa565>.
- Schaepkens, Marc, et Gottlieb S. Oehrlein. 2001. « A Review of SiO<sub>2</sub> Etching Studies in Inductively Coupled Fluorocarbon Plasmas ». *Journal of The Electrochemical Society* 148 (3): C211. <https://doi.org/10.1149/1.1348260>.
- Schwarzenbach, W., G. Cunge, et J. P. Booth. 1999. « High Mass Positive Ions and Molecules in Capacitively-Coupled Radio-Frequency CF<sub>4</sub> Plasmas ». *Journal of Applied Physics* 85 (11): 7562-68. <https://doi.org/10.1063/1.370555>.
- Sharma, S., N. Sirse, M. M. Turner, et A. R. Ellingboe. 2018. « Influence of Excitation Frequency on the Metastable Atoms and Electron Energy Distribution Function in a Capacitively Coupled Argon Discharge ». *Physics of Plasmas* 25 (6): 063501. <https://doi.org/10.1063/1.5031221>.
- Sirard, Stephen. 2017. « Introduction to Plasma Etching ». [https://willson.cm.utexas.edu/Teaching/LithoClass2017/Files/Introduction%20to%20Plasma%20Etching\\_Lecture\\_102417\\_Day2\\_sntzd.pdf](https://willson.cm.utexas.edu/Teaching/LithoClass2017/Files/Introduction%20to%20Plasma%20Etching_Lecture_102417_Day2_sntzd.pdf).
- Song, Sang-Heon, et Mark J Kushner. 2012. « Control of Electron Energy Distributions and Plasma Characteristics of Dual Frequency, Pulsed Capacitively Coupled Plasmas Sustained in Ar and Ar/CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ». *Plasma Sources Science and Technology* 21 (5): 055028. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/5/055028>.
- Spencer-Smith, John. 1935b. « LXXXIII. Negative Ions of Iodine.—Part II. Ion Beams ». *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 19 (129): 1016-27. <https://doi.org/10.1080/14786443508561438>.

- Spencer-Smith, John L. 1935a. « LXIII. *Negative Ions of Iodine.—Part I. Probe Measurements* ». *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 19 (128): 806-23. <https://doi.org/10.1080/14786443508561417>.
- Stewart, A. D. G., et M. W. Thompson. 1969. « Microtopography of Surfaces Eroded by Ion-Bombardment ». *Journal of Materials Science* 4 (1): 56-60. <https://doi.org/10.1007/BF00555048>.
- Tachibana, K. 1986. « Excitation of the  $1s_{-5}$ ,  $1s_{-4}$ ,  $1s_{-3}$ , and  $1s_{-2}$  levels of argon by low-energy electrons ». *Physical Review A* 34 (2): 1007-15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.1007>.
- Tarnovsky, V., P. Kurunczi, D. Rogozhnikov, et K. Becker. 1993. « Absolute cross sections for the dissociative electron impact ionization of the CF<sub>x</sub> (x = 1–3) free radicals ». *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 128 (3): 181-94. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(93\)87067-3](https://doi.org/10.1016/0168-1176(93)87067-3).
- Teii, Kungen, Masaru Hori, Masafumi Ito, Toshio Goto, et Nobuo Ishii. 2000. « Study on polymeric neutral species in high-density fluorocarbon plasmas ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18 (1): 1-9. <https://doi.org/10.1116/1.582150>.
- Tsai, Jhy-Cherng, et Yong-Sung Hsu. 2011. « Profile of Microlens Fabricated by the Thermal Reflow Process ». *IEEE Transactions on Magnetics* 47 (3): 598-601. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2010.2102010>.
- TSMC. 2023. « TSMC Showcases New Technology Developments at 2023 Technology Symposium ». Taiwan Semiconductor Manufacturing Company Limited. 27 avril 2023. <http://pr.tsmc.com/english/news/3021>.
- Vanraes, Patrick, Syam Parayil Venugopalan, Matthieu Besemer, et Annemie Bogaerts. 2023. « Assessing Neutral Transport Mechanisms in Aspect Ratio Dependent Etching by Means of Experiments and Multiscale Plasma Modeling ». *Plasma Sources Science and Technology* 32 (6): 064004. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/acdc4f>.
- Vasenkov, Alex V., Xi Li, Gottlieb S. Oehrlein, et Mark J. Kushner. 2004. « Properties of c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of Ar/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> discharges ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 22 (3): 511-30. <https://doi.org/10.1116/1.1697483>.
- Végh, Joseph J., David Humbird, et David B. Graves. 2005. « Silicon Etch by Fluorocarbon and Argon Plasmas in the Presence of Fluorocarbon Films ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 23 (6): 1598-1604. <https://doi.org/10.1116/1.2049304>.
- Ventzek, Peter L. G., Robert J. Hoekstra, et Mark J. Kushner. 1994. « Two-Dimensional Modeling of High Plasma Density Inductively Coupled Sources for Materials Processing ». *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 12 (1): 461-77. <https://doi.org/10.1116/1.587101>.
- webmaster. 2022. « ToF SIMS - Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry ». *Ionoptika Ltd* (blog). 18 mai 2022. <https://ionooptika.com/tof-sims/>.
- Wild, Ch., et P. Koidl. 1989. « Structured Ion Energy Distribution in Radio Frequency Glow-discharge Systems ». *Applied Physics Letters* 54 (6): 505-7. <https://doi.org/10.1063/1.100913>.
- Xu, Liyun, Yuling Lai, Liu Liu, Lili Yang, Ying Guo, Xijiang Chang, Jianjun Shi, Ruiyun Zhang, et Jianyong Yu. 2020. « The Effect of Plasma Electron Temperature on the Surface Properties of Super-Hydrophobic Cotton Fabrics ». *Coatings* 10 (2): 160. <https://doi.org/10.3390/coatings10020160>.
- Yang, Yang, et Mark J Kushner. 2010. « Modeling of Dual Frequency Capacitively Coupled Plasma Sources Utilizing a Full-Wave Maxwell Solver: I. Scaling with High Frequency ». *Plasma Sources Science and Technology* 19 (5): 055011. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/5/055011>.

- Yoshida, K., S. Goto, H. Tagashira, C. Winstead, B. V. McKoy, et W. L. Morgan. 2002. « Electron transport properties and collision cross sections in C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> ». *Journal of Applied Physics* 91 (5): 2637-47. <https://doi.org/10.1063/1.1433189>.
- You, Zuowei, Zhongling Dai, et Younian Wang. 2014. « Simulation of Capacitively Coupled Dual-Frequency N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Discharges: Effects of External Parameters on Plasma Characteristics ». *Plasma Science and Technology* 16 (4): 335-43. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/16/4/07>.
- Zhang, Da, et Mark J. Kushner. 2000. « Mechanisms for CF<sub>2</sub> Radical Generation and Loss on Surfaces in Fluorocarbon Plasmas ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 18 (6): 2661-68. <https://doi.org/10.1116/1.1319816>.
- . 2001. « Investigations of Surface Reactions during C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> Plasma Etching of SiO<sub>2</sub> with Equipment and Feature Scale Models ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 19 (2): 524-38. <https://doi.org/10.1116/1.1349728>.
- Zhang, Da, Shahid Rauf, Terry G. Sparks, et Peter L. G. Ventzek. 2003. « Integrated Equipment-Feature Modeling Investigation of Fluorocarbon Plasma Etching of SiO<sub>2</sub> and Photoresist ». *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 21 (2): 828-36. <https://doi.org/10.1116/1.1562637>.
- Zhang, Yiting, Mark J. Kushner, Saravanapriyan Sriraman, Alexei Marakhtanov, John Holland, et Alex Paterson. 2015. « Control of Ion Energy and Angular Distributions in Dual-Frequency Capacitively Coupled Plasmas through Power Ratios and Phase: Consequences on Etch Profiles ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 33 (3): 031302. <https://doi.org/10.1116/1.4915248>.
- Zhang, Yu-Ru, Annemie Bogaerts, et You-Nian Wang. 2012. « Fluid Simulation of the Phase-Shift Effect in Ar/CF<sub>4</sub> Capacitively Coupled Plasmas ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (48): 485204. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/48/485204>.
- Zhao, Shu-Xia, Fei Gao, You-Nian Wang, et Annemie Bogaerts. 2012. « The Effect of F<sub>2</sub> Attachment by Low-Energy Electrons on the Electron Behaviour in an Ar/CF<sub>4</sub> Inductively Coupled Plasma ». *Plasma Sources Science and Technology* 21 (2): 025008. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/2/025008>.

## Résumé

Utilisée dans les capteurs d'images CMOS, les microlentilles en résine sont obtenues par gravure plasma. Dans ce procédé, l'objectif est de transférer un motif de forme semi-sphérique dans un substrat de résine en contrôlant la forme finale 3D de la lentille. Cette thèse développe un modèle de gravure 3D décrivant l'évolution du profil de microlentilles en résine dans un plasma DF-CCP en chimie CF<sub>4</sub>, à l'aide d'un code de simulation hybride multi-échelle. Les résultats numériques sont comparés à la littérature existante pour valider le modèle plasma, et à des mesures expérimentales pour optimiser le développement d'un nouveau set de réactions de surface décrivant les interactions entre résine et plasmas de CF<sub>4</sub>. Le modèle multi-échelle développé permet de mieux comprendre les mécanismes de transfert impliqués, en identifiant les conditions opératoires (puissances RF basse et haute fréquence, pression, etc.) et les paramètres plasma à l'origine de la forme finale des microlentilles.

## Résumé détaillé

Ce travail de thèse aborde le problème de la gravure de microlentilles en résine utilisées dans les capteurs d'images CMOS. Ce procédé de gravure a lieu dans un réacteur plasma CCP double-fréquence en chimie CF<sub>4</sub> : l'objectif est de transférer un motif semi-sphérique mis en forme par photolithographie dans un substrat de résine, et de fermer l'écart présent entre les microlentilles après l'étape de fluage thermique. La forme 3D de la lentille doit donc être modifiée de manière contrôlée durant la gravure. Afin de comprendre les mécanismes de transfert impliqués, cette étude propose d'implémenter un modèle de gravure 3D décrivant l'évolution du profil de ces microlentilles dans un plasma de CF<sub>4</sub>, à l'aide d'un code de simulation hybride multi-échelle (HPEM, pour Hybrid Plasma Equipment Model) s'articulant autour de trois modules. Le module plasma permet - à l'aide d'un code fluide - de simuler le transport et la cinétique des espèces (densités, vitesses, températures) ainsi que le champ électrique dans le réacteur. Ces informations sont couplées à un module de chimie de surface qui calcule les flux, l'énergie et l'angle (EADF) des espèces réactives impactant le substrat. Ces données sont enfin utilisées par le module de gravure (MCFPM) qui utilise un code Monte Carlo phénoménologique pour simuler l'évolution du profil de gravure au cours du temps. L'impact des conditions opératoires (puissances RF basse et haute fréquence, conditions aux parois, pression) sur la composition du plasma est d'abord étudié. En accord avec la littérature existante, nos simulations montrent que CF<sub>3</sub><sup>+</sup> and F<sup>-</sup> sont les ions majoritaires et que F, CF, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub> sont les radicaux prédominants (par ordre décroissant) dans nos conditions de référence, mais que le coefficient de recombinaison surfacique  $\gamma(\text{rec}, F > F_2)$ , lié aux caractéristiques des parois (température, matériau), influence fortement cette composition. Comme attendu dans un réacteur CCP double fréquence, la puissance basse fréquence P<sub>BF</sub> (100–900 W) contrôle l'énergie des ions impactant le substrat tandis que la puissance haute fréquence P<sub>HF</sub> (100–1500 W) pilote le flux d'ions. Néanmoins, de légers couplages sont observés entre ces effets dus à la proximité des deux fréquences utilisées (13.56 et 40.68 MHz). La pression (30-200 mTorr) modifie la structure et l'électronégativité du plasma ; à haute pression, elle élargit la distribution angulaire du flux d'ions sans impacter significativement son flux. Pour modéliser la gravure de microlentilles dans ce réacteur, un nouveau set de réactions régissant les interactions plasma-surface entre résine organique et plasma fluorocarboné a été développé dans le module MCFPM. Les résultats de simulation ont été comparés à des mesures expérimentales (ellipsométrie, TOF-SIMS, MEB) réalisées en salle blanche pour optimiser et valider le modèle. En accord avec l'expérience, la simulation sur substrats « pleine plaque » montre que la couche modifiée est principalement composée de résine fluorée avec peu de polymère en surface. La vitesse de gravure suit les variations du flux d'ions ; l'épaisseur de la couche modifiée est contrôlée par l'énergie des ions. Les profils de gravure de microlentilles montrent un bon accord entre simulation et expérience, sauf pour des puissances P<sub>BF</sub> < 500W et des pressions p > 60 mTorr, qui correspondent à des régimes de faible énergie ionique ou de fort ratio flux de radicaux F/flux d'ions, dans lesquels la gravure chimique est plus importante. Ces conditions plus chimiques entraînent la formation de falaises sur les flancs de la lentille, observées expérimentalement mais non reproduites numériquement. Dans la majorité des conditions explorées, le modèle multi-échelle développé (modélisation du plasma couplée à la simulation de profils de gravure) permet de mieux comprendre les mécanismes de transfert en identifiant les paramètres plasma à l'origine de la forme finale des microlentilles.